

**Einfluss der Korngröße auf die quantitative
Elementanalyse heterogener, mineralischer Werkstoffe
mittels der laserinduzierten Plasmaspektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Cassian Gottlieb

aus Bonn

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

11.02.2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. habil. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Deubener

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. habil. Jens Günster

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Prof. Dr. rer. nat. Georg Ankerhold

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der gesamten Promotion und bei der Anfertigung dieser Dissertation unterstützt und motiviert haben. Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 8.2 „Zerstörungsfreie Schadensdiagnose und Umweltmessverfahren“ der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin. Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des Fachbereichs für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Prof. Dr. Jens Günster für die akademische Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit. Die stets interessanten, kritischen und konstruktiven Diskussionen haben diese Arbeit überhaupt erst möglich gemacht.

Den beiden Professoren Prof. Dr. Albrecht Wolter und Prof. Dr. Georg Ankerhold danke ich vielmals für das Interesse an dieser Arbeit und für die Erstellung der Gutachten.

Ein ganz besonderer Dank richtet sich an meinen BAM-Betreuer Herrn Dipl.-Phys. Gerd Wilsch, der mich im Laufe der letzten Jahre stets unterstützt hat und mir zu jeder Zeit mit hilfreichen Ratschlägen zur Seite stand. Dank ihm konnte ich an vielen interessanten Forschungsprojekten und Studien abseits der Promotionsarbeit mitwirken, ohne das eigentliche Ziel aus den Augen zu verlieren.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Dr. Thorsten Eichler, Steven Millar, Tobias Völker, Sven Grothe und Robert Helmerich für die tolle Zusammenarbeit.

Im Zuge dieser Arbeit wurden diverse Untersuchungen durchgeführt, die ich ohne die Unterstützung der folgenden Personen nicht hätte machen können. Ein großer Dank geht daher an Philipp Drabetzki, Heidi Marx, Daniel Werner, Frank Haamkens, Claudia Hagemeister, Matthias Lindemann, Dr. Christian Würth, Dr. Igor Gornushkin und Dr. Ardian Gojani.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und Freunden, die mich stets in all meinen Ideen und Vorhaben bekräftigt haben. Im Besonderen danke ich Ramona Wissing und Tobias Günther, die mir neben der kritischen Durchsicht dieser Arbeit auch privat immer eine große Unterstützung waren.

Kurzfassung

Der heterogene Werkstoff Beton setzt sich im Wesentlichen aus Zement, Wasser, Gesteinskörnungen, Zusatzmitteln und Zusatzstoffen zusammen. Dabei entsteht durch Hydratation ein festes Zementsteingefüge, welches aufgrund seiner Porosität zugänglich für einen externen Eintrag von schädigenden Substanzen ist. Im Zuge der Zustandserfassung von Betonbauwerken ist die Kenntnis über den Gehalt an schädigenden Substanzen bezogen auf die Bindemittelmatrix essenziell, allerdings beeinflusst die Heterogenität des Betons die Ergebnisse der Analytik maßgeblich.

Für eine selektive Betrachtung der unterschiedlichen Feststoffphasen von Beton wird daher die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) eingesetzt. In Kombination mit einem motorisierten Scanner werden orts aufgelöste quantitative Elementverteilungen an Betonquerschnittsflächen gemessen. Aktuelle Forschungsarbeiten beschreiben zwar die Anwendung des Verfahrens und die Problematik der Heterogenität durch die Gesteinskörnung, allerdings ist der Einfluss der Korngröße auf die Quantifizierung mittels LIBS bisher nicht systematisch untersucht worden.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Korngröße von der Gesteinskörnung auf die quantitative Elementanalyse mit LIBS zu erfassen und ein Modell für den quantitativen Transfer zur Berücksichtigung in der Baustoffanalytik aufzustellen. Dazu wurde die Heterogenität im Kontext der LIBS-Messung eingeordnet und in verschiedene Bereiche unterteilt. Als Folge der endlichen Laserspotgröße ist eine apparative laterale Auflösungsgrenze der LIBS-Messung definiert und der Einfluss, durch den nicht trennbaren Anteil an feiner Gesteinskörnung, beschrieben worden. Durch zeitaufgelöste und bildgebende Untersuchungen an laserinduzierten Plasmen konnte der physikalische Effekt systematisch erfasst und für die quantitative Analytik berücksichtigt werden. Die Ergebnisse wurden auf Reproduzierbarkeit und Plausibilität geprüft und durch standardisierte Messverfahren wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die ICP-OES und die Rasterelektronenmikroskopie mit EDX verifiziert.

Abstract

Concrete as a heterogeneous and porous multiphase material is made by mixing different components like cement, water, aggregates, additives and admixtures together. The use of aggregates with different grain sizes is necessary to ensure the needed compressive strength. Due to an external penetration of harmful species through the capillary pore space of the cement matrix, different damage processes are triggered which affect the integrity of concrete structures. Therefore, the quantification of harmful species like chlorides regarding to the cement content only is crucial in terms of damage assessment. The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is able, to evaluate the heterogeneity of concrete using a two-dimensional scanning and provide quantitative results regarding to the cement matrix only.

In this work the impact of different aggregate grain sizes in concrete on the quantification capability of LIBS has been investigated. The heterogeneity of concrete is divided into three classes; the macro-, transition- and micro-heterogeneity. By using a scanning procedure, the coarse aggregates can be excluded from the data set and the impact on the quantification can be neglected. As a result of the laser spot size a certain grain size below an experimental resolution limit cannot be evaluated. The impact of different grain sizes and mixing ratios within the laser spot size of ablation has been studied by time integrated, time-resolved and plasma imaging techniques. For the investigation of the laser-material interaction different sample sets with characterized raw materials have been used. All obtained results in this work have been verified by standard methods like X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), optical microscopy (OM) and electron microscopy (REM). Based on the results a model for the consideration of the different grain sizes on the LIBS-analysis will be presented.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einführung | 1 |
| 1.1 | Motivation und Stand der Technik | 1 |
| 1.2 | Ziel und Gliederung der Arbeit | 5 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 8 |
| 2.1 | Wechselwirkung von Strahlung mit Materie | 8 |
| 2.1.1 | Grundlegende Beziehungen | 8 |
| 2.1.2 | Strahlungsprozesse und thermodynamisches Gleichgewicht . . | 13 |
| 2.1.3 | Optische Dichte von Plasmen | 18 |
| 2.2 | Charakterisierung laserinduzierter Plasmen | 21 |
| 2.2.1 | Materialabtrag durch gepulste Laserstrahlung | 22 |
| 2.2.2 | Spektroskopie elementspezifischer Strahlung | 25 |
| 2.2.3 | Selbstabsorption und Matrixeffekt | 27 |
| 2.2.4 | Methoden der Plasmadiagnostik | 30 |
| 2.3 | Statistische Methoden zur Ergebnisbewertung | 33 |
| 2.4 | Aufbau und Struktur nichtmetallischer Werkstoffe | 41 |
| 2.4.1 | Bauchemische Grundlagen | 41 |
| 2.4.2 | Zementarten und Gesteinskörnung | 43 |
| 2.4.3 | Einführung in die Betonheterogenität | 45 |
| 2.4.4 | Transport- und Schädigungsprozesse im Beton | 46 |
| 2.5 | Analytische Methoden zur Baustoffprüfung | 49 |
| 3 | Experimentelle Untersuchungen | 55 |
| 3.1 | Überblick über das Versuchsprogramm | 55 |
| 3.2 | Instrumentelle Komponenten | 57 |
| 3.2.1 | Aufbau für die LIBS-Messung | 57 |
| 3.2.2 | Aufbau zur Bestimmung der Grenzfluenz | 60 |

| | | |
|----------|---|----------------|
| 3.2.3 | Aufbau zur Plasmabildgebung | 63 |
| 3.3 | Materialcharakterisierung der Ausgangsstoffe | 70 |
| 3.3.1 | Chemische Zusammensetzung | 70 |
| 3.3.2 | Korngrößenverteilung | 72 |
| 3.3.3 | Optische Eigenschaften | 74 |
| 3.3.4 | Probenherstellung | 77 |
| 4 | Ergebnisdiskussion | 87 |
| 4.1 | Strategien zur Berücksichtigung der Mehrphasenproblematik | 88 |
| 4.1.1 | Objektive Trennung durch Clustering | 94 |
| 4.1.2 | Ermittlung der lateralen Auflösungsgrenze für das 2D-Mapping | 102 |
| 4.2 | Einfluss der Korngröße auf die quantitative Analyse | 108 |
| 4.3 | Verifizierung der LIBS Ergebnisse mit μ -RFA | 117 |
| 4.4 | Laserablationsverhalten | 120 |
| 4.4.1 | Charakterisierung der laserinduzierten Ablation | 120 |
| 4.4.2 | Einfluss der Materialparameter auf die Plasmaentstehung . . . | 125 |
| 4.4.3 | Einfluss der Korngröße auf die optischen Eigenschaften | 127 |
| 4.5 | Zeitabhängige Plasmacharakterisierung | 130 |
| 4.5.1 | Bestimmung des Energieeintrags durch Shadowgraphy | 137 |
| 4.5.2 | Räumliche Ausbreitung der Elementemission | 140 |
| 4.5.3 | Stöchiometrische Laserablation | 146 |
| 4.6 | Neue Möglichkeiten für die Baustoffanalytik mit LIBS | 154 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | 160 |
| | Abkürzungsverzeichnis | i |
| | Konstanten und Symbole | iii |
| | Literaturverzeichnis | ix |
| | Normen und Richtlinien | xxxviii |
| | Anhang | xl ii |

Kapitel 1

Einführung

1.1 Motivation und Stand der Technik

Nach aktuellen Angaben des Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) beläuft sich der jährliche Bedarf (Stand 2018) an Zement weltweit auf ungefähr 4,2 Milliarden Tonnen und ist damit der meist verwendete Werkstoff überhaupt. Durch die Mischung von Zement mit Gesteinskörnung, Wasser, Zusatzmitteln und Zusatzstoffen wird der Beton hergestellt. Beton ist ein heterogener und mineralischer Werkstoff, welcher durch Hydratation des Zementklinkers erhärtet. Die Bindemittelmatrix beschreibt das feste Gefüge zwischen der groben Gesteinskörnung und setzt sich aus dem Zement sowie den feinen Bestandteilen der Gesteinskörnung ($< 125 \mu\text{m}$) zusammen (Mehlkornanteil). Infolge der Hydratation bildet sich im Beton ein Porenraum aus, welcher abhängig vom Porendurchmesser einen unterschiedlichen Transport von flüssigen und gasförmigen Medien in diesem ermöglicht. Die Ionenkonzentration in der Porenlösung bestimmt durch ein komplexes elektrochemisches Gleichgewicht der Kationen und Anionen den pH-Wert. Durch den externen Eintrag von Flüssigkeiten und Gasen in Form von Diffusions- und Konvektionsprozessen, gelangen mit der Zeit potenziell schädigende Substanzen wie z.B. Alkalien und Chloride in das Innere des Betons und reagieren mit dessen Bestandteilen. Die externe Zufuhr sorgt für eine Anreicherung dieser Substanzen und beeinflusst den pH-Wert der Porenlösung. Diese Reaktionen führen unter anderem zu Schädigungsprozessen wie der Karbonatisierung, der chloridinduzierten Korrosion, der Alkali-Kieselsäure-Reaktion und der Ettringitbildung. Mit zunehmender Alterung können somit Schäden an der Stahlbewehrung oder dem Beton selbst entstehen. Um die geforderte Dauerhaftigkeit von Beton- und Stahlbetonbauwerken sicherzustellen, sind die potenziellen Schäden durch verschiedene Verfahren zu prüfen und anschließend mit Instandhaltungs- bzw. Instandsetzungsmaßnahmen zu beheben.

men zu beheben. Es existieren eine Vielzahl von zerstörenden und zerstörungsfreien Prüfverfahren zur Qualitätskontrolle von Beton. Die Prüfverfahren reichen von visueller Begutachtung der Oberfläche nach Rissen oder anderen Anzeichen einer Schädigung bis hin zu modernen analytischen Methoden wie der potentiometrischen Titration zur Bestimmung der Chloridkonzentration. Die folgende Abbildung zeigt einen durch Karbonatisierung ausgelösten typischen Schaden an der Stahlbewehrung mit abgeplatzter Betondeckung.



Bewehrungskorrosion mit abgeplatzter Betondeckung infolge von Karbonatisierung (Quelle: Eigenes Foto; Palazzo dei Congressi di Pisa).

Der reaktive Transportvorgang innerhalb des Betons sorgt in Abhängigkeit der Wirkungszeit, Konzentration, Stoffmenge und Reaktivität für eine teils irreversible Schädigung in unterschiedlichen Tiefen der Betonstruktur. Eine externe Quelle von schädigenden Substanzen stellt z.B. die Verwendung von Taumittel im Winterdienst dar. Die mechanische Belastung der Fahrbahndecken begünstigt die Bildung von Mikrorissen, durch die

der Transport von gelösten Salzen beschleunigt werden kann. Für die Zustandserfassung des zu prüfenden Betons ist somit die Kenntnis über die Konzentration, die Tiefe und die Verteilung verschiedener Stoffe im Beton notwendig, um die geforderten Standzeiten sicherzustellen. Der hieraus abzuleitende Bedarf an einer zuverlässigen Baustoffprüfung mit entsprechenden Methoden zeigt sich in umfangreichen Forschungsprojekten aus denen diverse wissenschaftliche Arbeiten, Veröffentlichungen sowie normative Regelwerke entstanden sind. Die chemische Komplexität der mineralischen Stoffe und die Heterogenität stellen einen hohen Anspruch an die instrumentelle Analytik der Bauchemie. An der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wird seit einigen Jahren der Einsatz von zerstörungsfreien (-armen) Methoden für die Baustoffprüfung untersucht. Ein Verfahren für die Bestimmung der Elementkonzentrationen an der Oberfläche von Beton stellt die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS¹) dar [151]. Im Jahr 1989 zeigten Leis et al.

¹Im Deutschen auch als LIPS abgekürzt. Das englische Akronym LIBS steht für Laser-Induced Breakdown Spektroskopie und ist mittlerweile ebenfalls eine etablierte Abkürzung im deutschsprachigen Raum. Im Zuge dieser Arbeit wird daher die Abkürzung LIBS verwendet.

[137] und Sdorra et al. [190] bereits die analytische Leistungsfähigkeit von Lasern für die Mikroanalytik. In den letzten Jahrzehnten hat LIBS einen breiten Einzug in die Labor- und Feldanalytik erhalten. Zu verdanken ist dies der rasanten Entwicklung von leistungsfähigen, kompakten und preisgünstigen Lasern und Detektoren [18, 49, 164]. Das Verfahren basiert auf der thermischen Anregung durch einen energetischen Laserpuls. Durch Wechselwirkung mit dem Material wird ein Teil der Oberfläche verdampft und es entsteht ein Plasma. Die Relaxation des Plasmas erlaubt die zeitabhängige Detektion von atomarer, ionischer und molekularer Strahlungsemission [72]. Die detektierten Emissionsspektren beinhalten charakteristische Spektrallinien, durch die auf die atomare Zusammensetzung der Probe geschlossen werden kann [221]. Das LIBS-Verfahren findet heutzutage eine vielfältige Anwendung in industrieller Umgebung. Dazu gehören z.B. das Recycling von Metallen [109] und mineralischen Stoffen [118, 169, 208, 223], die Detektion von Sprengstoffen [24], die Analyse von Glasschmelzen [147] sowie die Untersuchung biochemischer Vorgänge [157]. Die Fokussierung von Laserstrahlung ermöglicht Messungen mit hoher räumlicher Auflösung und mittels Kombination mit automatisierten Scannern können zweidimensionale Elementverteilungen mit LIBS erstellt werden [19, 43, 73, 124, 143, 157, 180, 222]. Wiggenhauser et al. [217] haben im Jahr 1998 LIBS als ein Verfahren zur Bestimmung von Elementverteilungen auf Betonoberflächen eingeführt. Die stetige Weiterentwicklung der experimentellen Aufbauten und die Erschließung neuer Anwendungsfelder im Bereich der Baustoffanalytik mit LIBS in Deutschland ist im Wesentlichen durch Wilsch, Weritz und Taffe in den Jahren 2004 bis 2009 erfolgt. Beispiele dafür sind die Bestimmung der quantitativen Chlorideindringtiefe [219] oder der Sulfateintrag [213, 214] in den Beton. Die darauf aufbauenden Arbeiten von Molkenthin [154] im Jahr 2009 und Gehlen [75] im Jahr 2010 haben den Anwendungsbereich von LIBS durch die experimentelle Untersuchung zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten an definierten Proben, die Visualisierung des Ionentransports im Beton und die Herstellung von Kalibrierproben für die Quantifizierung der LIBS-Messung erweitert [150, 218]. Die aufgezählten Arbeiten sind alle in Zusammenarbeit mit der BAM durchgeführt worden, sodass die Arbeitsgruppe um Herrn Wilsch ein weltweites Alleinstellungsmerkmal für die Anwendung von LIBS zur Baustoffanalytik darstellt. Gegenstand aktueller Forschung ist der Transfer dieser Technik aus dem Labor in die Praxis und dessen Etablierung als ein ergänzendes Verfahren in der Standardanalytik im Bauwesen. Interna-

tional liefern die wissenschaftlichen Arbeiten von Labutin [132, 135], Eto [67, 68] und Ometto [167] einen Beitrag zur weiteren Durchsetzung des LIBS-Verfahrens im Bauwesen. Neben der chemischen Analyse ist in folgenden Forschungsarbeiten gezeigt worden, dass aus der Strahlungsemission Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen, wie die Druckfestigkeit von Beton [203], die Oberflächenhärte [1–3, 48, 134] oder die Korngrößenverteilung [7, 9, 40, 41, 90] getroffen werden können. Zu den Vorteilen von LIBS gegenüber anderen analytischen Verfahren zählen die minimale Probenvorbereitung sowie die Möglichkeit zur schnellen Online- und Insitu-Messung. LIBS benötigt lediglich einen optischen Zugang zur Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Dadurch wird die Analyse von nahezu jeder Probe mit beliebiger chemischer Matrix in beliebiger Umgebung ermöglicht. Allerdings besteht genau an dieser Stelle die Gefahr, dass Oberflächeneffekte die qualitative und quantitative Messung signifikant beeinflussen. Je nach Anwendung ist eine Vorbereitung der Proben notwendig, um beispielsweise Informationen aus dem Inneren einer Probe zu erhalten. Bei der Probenvorbereitung für die Betonprüfung bewirken das Sägen mit kühlenden Mitteln, das Trocknen in Öfen, das Homogenisieren der Bohrkern zu Bohrmehl oder die Lagerung im Laborklima einen undefinierten und teilweise unbekannten Einfluss auf die anschließende Messung. Für die Bestimmung der Chloridkonzentration im Beton sind diese Präparationsschritte allerdings unumgänglich, sodass die entsprechenden Einflüsse zu berücksichtigen sind. Der Transfer der Messergebnisse der präparierten Proben auf das ursprüngliche Bauwerk ist durch systematische Untersuchungen sicherzustellen. Aus diesem Grund ist es wichtig die Probenpräparation definiert durchzuführen und die entsprechenden Einflüsse auf die LIBS-Messungen zu verstehen, um eine zuverlässige quantitative Elementanalyse mit LIBS durchführen zu können [35, 158]. Die Heterogenität von Beton stellt einen wesentlichen Einflussfaktor in der Baustoffanalytik mit LIBS dar, der bisher nicht systematisch untersucht worden ist. Die Auswirkung der mit LIBS nicht trennbaren feinen Gesteinskörnung im Mehlkornanteil von Beton wird im Zuge dieser Arbeit systematisch beschrieben.

1.2 Ziel und Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der oberflächennahen räumlichen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Beton mittels der spektroskopischen Methode LIBS. Dieses Verfahren ist bereits erfolgreich in der Baustoffanalytik im Einsatz, stößt aber aufgrund der Komplexität und Variabilität von Beton in den verschiedenen Anwendungsfeldern an seine Grenzen. Die Quantifizierung, unter Verwendung von Referenzproben, stellt eine wesentliche Herausforderung dar. Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung der analytischen Leistungsfähigkeit in der quantitativen Elementbestimmung mittels LIBS unter Berücksichtigung der Korngröße der Gesteinskörnung. Die notwendige Korngrößenverteilung der Gesteinskörnung im Beton und deren Einfluss im Kontext der LIBS-Messung steht dabei im Fokus der Untersuchung. Die Heterogenität von Beton resultiert aus der Verwendung und Mischung von Zement, Gesteinskörnung und Wasser. Das Wasser bewirkt die Hydratation des Zementes und verbindet die Gesteinskörnung zu einem festen Zementsteingefüge. Die zweidimensionale Messung mit LIBS ermöglicht die Berücksichtigung der unterschiedlichen Feststoffphasen (Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix). Der Begriff der Heterogenität ist im Bezug auf die LIBS-Messung definiert und in drei Bereiche unterteilt worden; der Makro-, Grenz- und Mikro-Heterogenität. Jeder einzelne Bereich wird systematisch mit LIBS untersucht. Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden fünf Kapitel:

1. Einleitung
2. Theoretische Grundlagen
3. Experimentelle Untersuchungen
4. Ergebnisdiskussion
5. Zusammenfassung und Ausblick

In dem Kapitel theoretische Grundlagen werden die, für diese Arbeit verwendeten, physikalischen, chemischen und mathematischen Grundlagen beschrieben. Zunächst werden die grundlegenden Prozesse der Laser-Material-Wechselwirkung diskutiert. Darauf aufbauend wird die laserinduzierte Plasmaspektroskopie und die Detektion von elementspezifischer Strahlung, welche aus dem Materialabtrag der gepulsten Laserstrahlung resultiert,

charakterisiert. Zudem wird auf die verschiedenen Verbreiterungseffekte von Spektrallinien, die nicht linearen Effekte und die Einflüsse der chemischen Matrix eingegangen. Aus den gemessenen Emissionsspektren werden Kennwerte wie z.B. das Signal-Untergrund-Verhältnis (SUV) oder die Halbwertsbreite (FWHM) abgeleitet. Durch die Anwendung von plasmadiagnostischen Methoden werden, für die Beschreibung der laserinduzierten Plasmen, die Plasmatemperatur und die Elektronendichte mittels geeigneter theoretischer Modelle ermittelt. Für die quantitative Elementanalyse wird die Mehrphasigkeit von Beton berücksichtigt, um die Konzentration von schädigenden Substanzen, wie z.B. den Chloriden, auf den Zementanteil zu bestimmen. Eine Trennung in die unterschiedlichen Phasen im Beton erfolgt durch die Anwendung einer Clusteranalyse. Es folgt eine Einführung in die bauchemischen Grundlagen der Betontechnologie mit Bezug auf die Charakteristika von Zement und Gesteinskörnung. Für das Verständnis von ausgewählten Schädigungsprozessen im Beton wird die morphologische Struktur wie der Porenraum und der daraus resultierende Transportprozess in das Zementsteingefüge erläutert. Anschließend werden die konventionellen Methoden der Qualitätssicherung in der Baustoffanalytik vorgestellt und im Vergleich zu der LIBS-Methode eingeordnet.

Im Kapitel der experimentellen Untersuchungen werden die experimentellen Aufbauten, die Untersuchungsmethoden, die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien und die Probenherstellung beschrieben. Dazu werden im ersten Schritt die Ausgangsmaterialien hinsichtlich ihrer chemischen, mechanischen und optischen Eigenschaften mit entsprechenden Messmethoden charakterisiert und vergleichend dargestellt. Aus den Ausgangsstoffen werden im zweiten Schritt die, für die entsprechenden Untersuchungen dieser Arbeit notwendigen, Proben hergestellt. Dabei werden den Referenzproben, den korngößenabhängigen Proben, den Mischungsreihen und den Validierproben eine zentrale Rolle zugeordnet. Anschließend werden die verschiedenen Proben mit den vorgestellten Messaufbauten und Messstrategien mit LIBS analysiert.

In dem Kapitel Ergebnisdiskussion folgt die Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen und die Diskussion der beobachteten Effekte. Zudem erfolgt die genaue Bestimmung der apparativen lateralen Auflösungsgrenze zur Berücksichtigung der Mehrphasenproblematik von Beton mit LIBS. Die ermittelten Grenzen sind statistisch abgesichert und erlauben die Definition der Heterogenität im Kontext der LIBS-Analyse. Dabei wird

die Heterogenität des Betons beschrieben und in drei Bereiche unterteilt. Die Korngrößenabhängigkeit und die unterschiedliche Laser-Material-Wechselwirkung der verschiedenen Proben wird durch die Betrachtung des Materialabtrags diskutiert. Dazu werden die materialabhängigen Kennwerte wie z.B. die Grenzfluenz, die Abtragsgeometrie und die thermische Wechselwirkungstiefe gegenübergestellt. Die Schockwellenausbreitung infolge der schlagartigen Expansion des laserinduzierten Plasmas wird verglichen und es folgt eine Abschätzung über den Energieeintrag in das Material. Durch die verschiedenen Arten der Plasmabildgebung werden Aussagen über die räumlichen Elementverteilungen innerhalb der transienten Plasmen sowie die lokalen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen getroffen. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen wird ein Modell für den quantitativen Transfer der LIBS-Ergebnisse in die Baustoffanalytik aufgestellt und durch eine Fallunterscheidung der Einfluss bezüglich der LIBS-Messung eingeordnet. Die verschiedenen Erkenntnisse aus den LIBS-Untersuchungen werden durch alternative Verfahren wie z.B. durch die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verifiziert.

In dem abschließenden Kapitel Zusammenfassung und Ausblick werden die Ergebnisse gegenübergestellt, die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit hervorgehoben und im Kontext des bisherigen Stands der Technik eingeordnet. Die Auswirkungen für zukünftige Anwendungen von LIBS werden diskutiert und weitere notwendige Untersuchungen aufgezeigt, um eine Etablierung des Verfahrens in der Praxis weiter voranzutreiben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

In dem Kapitel der theoretischen Grundlagen wird die Laser-Material-Wechselwirkung beschrieben. Beim LIBS-Verfahren wird durch gepulste Laserstrahlung eine hohe Energiedichte im Fokus erreicht, die es ermöglichen ein Plasma zu erzeugen. Für die Charakterisierung der Laserstrahlung bei LIBS werden die grundlegenden Beziehungen wie die Fluenz und die Intensität definiert. Die lineare und nichtlineare Absorption der Strahlung führt zu einem Energieeintrag an der Materialoberfläche. Diese oberflächennahe Wechselwirkung bewirkt eine Temperaturerhöhung, die in Abhängigkeit von der Wechselwirkungszeit und Intensität eine Wärmeeinflusszone (WEZ) ausbildet. Diese Wärmeeinflusszone wird durch die thermische Wechselwirkungstiefe bestimmt und ist abhängig von den materialspezifischen Kennwerten. Bei ausreichend hoher Intensität werden infolge des Energieeintrags verschiedene Zonen definiert; die Wärme-, Schmelz- und Verdampfungszone.

2.1.1 Grundlegende Beziehungen

Die Wechselwirkung von Licht und Materie wird im Wesentlichen über lineare und nichtlineare Absorption und Emission beschrieben infolge von An- und Abregungsprozessen. Dabei kann der Übergang zwischen linearer und nichtlinearer Wechselwirkung über die Charakteristik des verwendeten Lasers eingeteilt werden. Im Fall der linearen Absorption beschreibt die Fluenz die eingetragene Energie der Strahlung bezogen auf die Bestrahlungsfläche. Die nichtlineare Absorption, wie sie beispielsweise bei gepulsten Lasern auftritt, wird mittels der zeitabhängigen Intensität beschrieben. Die Parameter Fluenz $F(x, y)$ bzw. $F(r)$ und Intensität $I(x, y, t)$ werden aus der Pulsenergie des Lasers E_p , dem räumli-

chen Strahlprofil sowie dem zeitlichen Intensitätsverlauf ermittelt. Es gelten die nachfolgenden integralen Zusammenhänge [64, 145]:

$$E_p = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(x, y) \, dx \, dy \quad (2.1)$$

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, t) \, dt \quad (2.2)$$

In den experimentellen Aufbauten dieser Arbeit liegt entweder ein radialsymmetrisches oder ein elliptisches Strahlprofil vor. Über die geometrische Form entlang der Achsen x und y lässt sich die räumliche Verteilung der Fluenz im Fall eines radialsymmetrischen Gaußschen Strahlprofils durch

$$F(r) = F_0 e^{-2\frac{r^2}{w_0^2}} \quad \text{mit} \quad F_0 = \frac{2E_p}{\pi w_0^2} \quad (2.3)$$

und im Fall eines elliptischen Gaußschen Strahlprofils durch

$$F(x, y) = F_0 e^{-2\frac{x^2}{x_0^2}} e^{-2\frac{y^2}{y_0^2}} \quad \text{mit} \quad F_0 = \frac{2E_p}{\pi x_0 y_0} \quad (2.4)$$

darstellen. Dabei beschreiben F_0 die Spitzenfluenz, x und y die geometrischen Abstände bzw. r den geometrischen Radius und w_0 den Strahlradius im Fall eines radialsymmetrischen Gaußschen Strahls. Bei der Verwendung von gepulster Laserstrahlung ist die zeitliche Betrachtung der Intensitätsverteilung wichtig, da die Bestrahlungszeit und somit die Wechselwirkungszeit zwischen dem Laser und der Materialoberfläche kurz ist. Die zeitliche Verteilung der Intensität ist durch

$$I(t) = I_0 e^{-4\ln(2)\frac{t^2}{\tau_L^2}} \quad (2.5)$$

gegeben [105]. Nach Einsetzen in Gleichung 2.2 und Integration über die Zeit führt $I(t)$ zu

$$I_0 = \frac{2F_0}{\tau_L} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} = \frac{4}{\tau_L x_0 y_0} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} E_p. \quad (2.6)$$

Beim Auftreffen der Strahlung auf die Werkstoffoberfläche erfolgt in der Regel eine Intensitätsänderung in die Werkstofftiefe entlang der optischen Achse z , wodurch die Absorption eines Photons (lineare Absorption) oder mehrerer Photonen (Mehrphotonenabsorption) angegeben werden kann als

$$\frac{dI}{dz} = - \sum_k \alpha_k I^k. \quad (2.7)$$

Die in dieser Arbeit verwendete Laserstrahlung wird an der Oberfläche absorbiert und interagiert mit den Valenzelektronen der Materie. Diese Differentialgleichung (2.7) beschreibt dabei die Änderung der Intensität dI im Bezug auf die Eindringtiefe dz und berücksichtigt die Ordnung k der Absorption. Sie lässt sich unter der Annahme, dass jeweils nur eine Ordnung beteiligt ist, für einzelne Spezialfälle analytisch lösen und liefert im Fall von $k = 1$ die lineare Absorption entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz und für den Fall $k > 1$ die Mehrphotonenabsorption k -ter Ordnung

$$\text{Lösung für } k = 1 \quad I(z) = I_0 e^{-\alpha_1 z} \quad (2.8)$$

$$\text{Lösung für } k > 1 \quad I(z) = ((k - 1)\alpha_k z + I_0^{1-k})^{\frac{1}{1-k}}. \quad (2.9)$$

Der materialspezifische lineare Absorptionskoeffizient α_1 gilt im Fall von $k = 1$ und kann einschlägigen Tabellenwerken entnommen werden, wohingegen der Absorptionskoeffizient k -ter Ordnung im Fall der Mehrphotonenabsorption nach [138] zu berechnen ist. In diesem Fall sind der atomare Wirkungsquerschnitt und die Photonenenergie zu berücksichtigen.

Wärmeeinflusszone

Maßgeblich für die Energieverteilung auf der Probenoberfläche ist die Wärmeeinflusszone¹ (WEZ). Diese wird durch die Materialeigenschaften wie z.B. Reflexionsgrad, Absorptionskoeffizient, spezifische Wärmekapazität, Dichte und Wärmeleitfähigkeit bestimmt [14, 22]. Die Wärmeeinflusszone wird vor allem durch die Pulslänge skaliert und kann allgemein über die thermische Wechselwirkungstiefe l nach Gleichung 2.10 beschrieben werden

¹HAZ; engl. Heat Affected Zone

[11, 98, 145, 149, 206]. Sie beinhaltet die optische Eindringtiefe l_α (Absorptionslänge) sowie die thermische Diffusionslänge l_{th} und beschreibt die Laser-Material-Wechselwirkung in Abhängigkeit von Materialkennwerten und der Wechselwirkungszeit zwischen dem Laserpuls mit der Werkstückoberfläche [110].

$$l = l_\alpha + l_{th} \quad (2.10)$$

Die optische Eindringtiefe (Gleichung 2.11) hängt vom Absorptionskoeffizienten α ab und beschreibt dabei die Tiefe, in der die Intensität der auftreffenden Strahlung auf den Wert $1/e$ abgefallen ist. Diese hängt mit der Wellenlänge der verwendeten Strahlung λ und dem Extinktionskoeffizient k zusammen [165] über

$$l_\alpha = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k}. \quad (2.11)$$

Die thermische Diffusionslänge beinhaltet die Wärmeleitfähigkeit λ_W , die Materialkennwerten c und ρ sowie die Frequenz ν [22, 165, 209].

$$l_{th} = \sqrt{\frac{\lambda_W}{c\rho\pi\nu}} \approx \sqrt{\frac{\lambda_W}{c\rho}} \cdot \tau_L \quad (2.12)$$

Der Ausdruck in Gleichung 2.12 kann, in dem Fall das gepulste Laserstrahlung angewendet wird, durch die Pulslänge τ_L ausgedrückt werden [55, 57, 144, 182]. Je kürzer die verwendeten Laserpulse sind, desto geringer ist die thermische Diffusionslänge. Daraus folgt, dass bei der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen (z.B. fs) die thermische Diffusionslänge so gering wird, dass sie vernachlässigt werden kann. Eine detaillierte Beschreibung zum Materialabtrag bei gepulster Laserstrahlung erfolgt in Abschnitt 2.2.1.

Wechselwirkung an der Oberfläche

Aus der allgemeingültigen Beziehung für die Reflexion, Transmission und Absorption von elektromagnetischer Strahlung auf einer Werkstoffoberfläche können die unterschiedlichen Strahlungsanteile wie folgt dargestellt werden:

$$1 = R + T + A = \frac{P_R}{P_0} + \frac{P_T}{P_0} + \frac{P_A}{P_0}. \quad (2.13)$$

Danach wird die Laserleistung P_0 , je nach Beschaffenheit der Oberflächenstruktur, unterschiedlich reflektiert (P_R), transmittiert (P_T) und absorbiert (P_A). Verschiedene Wechselwirkungsprozesse sind in folgender Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

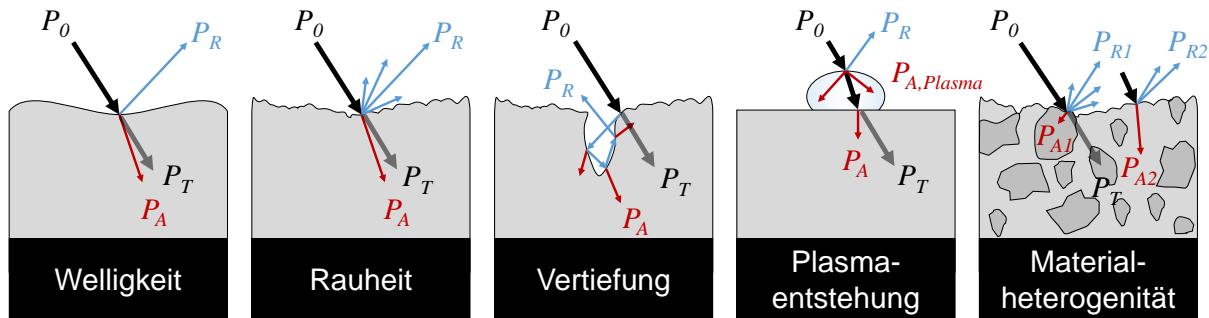


Abb. 2.1: Darstellung von verschiedenen Oberflächenstrukturen und der Einfluss auf das Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsverhalten in Anlehnung an [22].

Für die Betrachtung von heterogenen Materialien (siehe Abbildung 2.1) lassen sich die Anteile entsprechend der physikalisch-chemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Feststoffphasen aufteilen. In Abhängigkeit der zu untersuchenden Probe unterscheiden sich die Wechselwirkungsprozesse zwischen Strahlung mit Materie. Anhand der Elektronenmobilität in einem Atomgitter lässt sich zwischen elektrischen Leitern, Halbleitern und Nichtleitern (Isolatoren) unterscheiden. Im Grundzustand beschreibt die Fermi-Energie E_f die maximale Energie der Teilchen im System. Bei Metallen überlagern sich das Valenz- und Leitungsband, wodurch sich die Elektronen frei im metallischen Kristallgitter bewegen können. Bei Halbleitern und Nichtleitern befinden sich hingegen im Grundzustand keine Elektronen im Leitungsband. Durch von außen zugeführter optischer oder thermischer Anregung können, in Abhängigkeit der zugeführten Energie, Elektronen in das Leitungsband angehoben werden. Die nachfolgende Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Prozess der linearen und nichtlinearen Absorption sowie die direkten und indirekten Übergänge am Bändermodell in einem Halbleiter. Der Wellenvektor beschreibt die Ausbreitungsrichtung der Wellenfront und hängt im Fall von Photonen mit dem Impuls über $\vec{p} = \vec{k}\hbar$ zusammen. Zur Anregung der Atome durch die Absorption von Photonen, muss die Energie der elektromagnetischen Strahlung mit $E_\nu = h\nu$ mindestens entsprechend der Bandlücke E_g vorliegen. Tritt dieser Fall ein kann durch Absorption ein Valenzelektron in das Leitungsband angehoben werden [100].

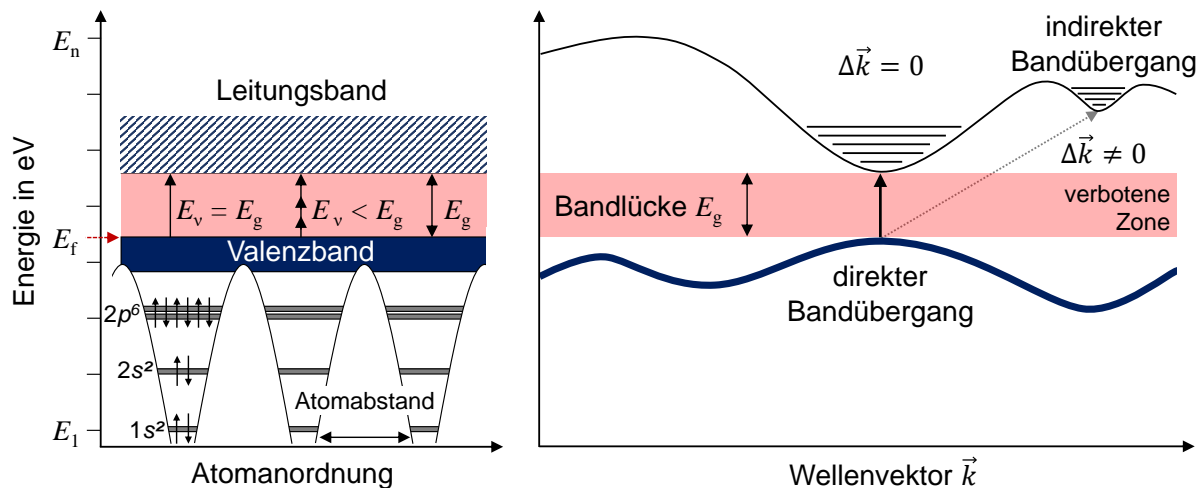


Abb. 2.2: Darstellung der Absorption anhand des Bändermodells mit Potentialtöpfen des Atomgitters (links) und Darstellung der Übergänge im (vereinfachten) Bandstrukturdiagramm (rechts).

Unter Einhaltung der Energiebedingungen kann im resonanten Fall ($E_\nu = E_g$), über lineare Absorption, eine Anregung erfolgen. Bei Halbleitern und Nichtleitern ist eine lineare Absorption, aufgrund der großen Bandlücke, oft nicht möglich, sodass durch nichtlineare Absorption mehrere Photonen absorbiert werden müssen, um die Elektronen in das Leitungsband anzuheben [55, 112].

2.1.2 Strahlungsprozesse und thermodynamisches Gleichgewicht

Der Begriff Plasma wird in der Physik oft als vierter Aggregatzustand definiert und beschreibt ein Vielteilchensystem aus vollständig oder teilweise-ionisierten Atomen und Molekülen, Elektronen, Neutralteilchen und Strahlung. Die elektrische Ladung der Teilchen erscheint bei makroskopischer Betrachtung des Gesamtsystems nach außen hin als quasi-neutrales System. Es wird daher von der "Quasi-Neutralität" des Plasmas gesprochen. Die Eigenschaften werden somit durch die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander bestimmt. Ein Plasma im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (TE) kann durch seine Temperatur und Dichte beschrieben werden. Da die hier untersuchten laserinduzierten Plasmen aufgrund von Temperatur- und Dichtegradienten entlang der Ausbreitung nicht im vollständigen Gleichgewicht vorliegen, wird ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht definiert (LTE).

Vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht

Für die makroskopische Beschreibung von Plasmen werden in der Plasmadiagnostik zur Bestimmung von Parametern wie die Plasmatemperatur und die Elektronendichte, ein vollständiges thermodynamischen Gleichgewicht (TE, engl.: thermodynamic equilibrium) vorausgesetzt. Dabei wird angenommen, dass sich die Eigenschaften im Zeitraum der Untersuchung nicht ändern. Das Plasma wird als stationär und homogen angenommen, sodass mögliche Prozesse im Gleichgewicht mit den jeweiligen inversen Prozessen stehen (siehe Abb. 2.3) [94, 142].

| | Strahlungsprozess | | Inverser Prozess |
|-----------|---|-----------------------|--|
| A: | $\xrightarrow[A^z + e]{\text{Stoßionisation}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[A^{z+1} + 2e]{\text{Dreierstoßrekombination}}$ |
| B: | $\xrightarrow[A^z + e]{\text{Stoßanregung}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[(A^z)^* + e]{\text{Stoßabregung}}$ |
| C: | $\xrightarrow[A^z + h\nu]{\text{Photoionisation}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[A^{z+1} + e]{\text{Strahlungsrekombination}}$ |
| D: | $\xrightarrow[A^z + h\nu]{\text{Photoabsorption}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[(A^z)^*]{\text{spontane Emission}}$ |
| E: | $\xrightarrow[A^z + e + h\nu]{\text{inverse Bremsstrahlung}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[A^z + e^*]{\text{Bremsstrahlung}}$ |
| F: | $\xrightarrow[A^z + 2h\nu]{\text{induzierte Absorption}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[(A^z)^* + h\nu]{\text{induzierte Emission}}$ |
| G: | $\xrightarrow[(A^z)^{**}]{\text{Autoionisation}}$ | \longleftrightarrow | $\xleftarrow[A^{z+1} + e]{\text{dielektronische Rekombination}}$ |

Abb. 2.3: Auflistung von relevanten Strahlungsprozessen [142].

Im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht herrscht ein kinetisches Gleichgewicht, sodass die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Plasma entsprechend der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung gegeben ist durch

$$\frac{n(v)}{n} = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \quad (2.14)$$

mit $n(v)$ als Teilchendichte im Geschwindigkeitsintervall $v + dv$, n als Gesamteilchendichte, m der Teilchenmasse, k_B als Boltzmann-Konstante und T der Temperatur [55]. Die Energie-

verteilung eines Systems mit n Teilchen einer Atomsorte ist durch die Boltzmann-Verteilung definiert. Befindet sich ein Teil n_i der Gesamtteilchen n im angeregten Zustand i wird die Verteilung angegeben durch

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (2.15)$$

mit n_i als Teilchendichte des i -ten Zustands, g_i als statistisches Gewicht (Entartungsgrad) des i -ten Zustands und E_i als Energie des i -ten Zustands. Die Zustandssumme² mit $Z(T)$ definiert sich aus der Summe aller auftretenden Zustände i , der statistischen Gewichte g_i und Energien E_i nach

$$Z(T) = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (2.16)$$

$$n = \sum_{i=1}^n n_i = \frac{n_1}{g_1} \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T}} = \frac{n_1}{g_1} \cdot Z(T). \quad (2.17)$$

Für $i = 1$ definiert n_1 die Teilchendichte und g_1 die Entartung des Grundzustandes. Die Zustandssummen werden durch die Summe der auftretenden Energieniveaus der Zustände bestimmt. Einige Werte können teilweise einschlägigen Tabellenwerken entnommen werden [60]. Die maximale Absorption bzw. Emission von elektromagnetischer Strahlung im vollständigen Gleichgewicht wird nach Planck durch die Schwarzkörperstrahlung beschrieben und ist lediglich von der Temperatur abhängig

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5} (e^{\frac{hc_0}{\lambda k_B T}} - 1)^{-1}. \quad (2.18)$$

Durch die Saha-Gleichung (Saha-Eggert-Gleichung) werden die Besetzungszahlen in der jeweiligen Ionisierungsstufe verglichen und in Abhängigkeit der Temperatur der Grad der Ionisierung des Gases bzw. Plasmas bestimmt.

$$n_e \frac{n_i}{n_{i+1}} = 2 \frac{Z_i(T)}{Z_{i+1}(T)} \frac{(2\pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_{i+1} - \Delta E_{i+1})/kT} \quad (2.19)$$

²Zustandssumme; engl. partition function $Z(T)$

Dabei ist n_e die Elektronendichte, n_i die Teilchendichte für neutrale Atome, n_{i+1} die Dichte für einfach ionisierte Atome, E_{i+1} die Ionisierungsenergie der nächsten Anregungsstufe und ΔE_{i+1} die reduzierte Ionisierungsenergie [94, 142].

Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Bei realen laserinduzierten Plasmen kann nicht von einem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden, da zeitabhängige Temperatur- und Dichtegradienten innerhalb des Plasmas vorliegen. Aus diesem Grund wird sich der Definition eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (LTG³) bedient, in dem zu einer gegebenen Zeit ein temporäres Gleichgewicht vorherrscht. Für die Sicherstellung des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts werden nach [94, 142] folgende Randbedingungen aufgestellt:

1. Stöße mit Elektronen dominieren gegenüber strahlenden Übergängen (CD-Plasma⁴)
2. Die Teilchendichte im Plasma ist ausreichend hoch („kritische“ Elektronendichte)
3. Wechselwirkungsprozesse (10^{-15} s bis 10^{-12} s) sind hinreichend schnell zur Beobachtungszeit Δt (10^{-9} s)
4. Diffusionsprozesse sind gering

Durch das McWhirter Kriterium kann eine erste Abschätzung der notwendigen kritischen Elektronendichte durch

$$n_{e,\text{kritisch}} > 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E_{ik})^3 \quad (2.20)$$

erfolgen mit ΔE_{ik} als größte Energiedifferenz des Systems bei der Temperatur T [39, 94, 142, 148]. Bei mikroskopischer Betrachtung des Plasmas lassen sich Bereiche lokalisieren, bei denen die oben angesprochene „Quasi-Neutralität“ gestört ist. Die beiden Teilchenarten (Elektronen und Ionen) üben starke Kräfte aufeinander aus. In einem Plasma ist ein positives Ion von einer kugelförmigen Wolke aus Elektronen umgeben. Die gegenseitige Abschirmung der Ladungen erscheint nach außen hin neutral. Eine äquivalente Aussage lässt sich über die Elektronen treffen, welche im umgekehrten Fall von einer Wolke aus Io-

³LTG; engl. local thermodynamic equilibrium (LTE)

⁴engl. collisional-dominated (CD) plasma

nen umgeben sind. Abweichungen von der „Quasi-Neutralität“ innerhalb der sogenannten Debye-Kugel wird durch die Debye-Hückel-Länge⁵ λ_D beschränkt und ist definiert über

$$\lambda_D^{-2} = \lambda_{De}^{-2} + \lambda_{Di}^{-2} = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{k_B T_e} + \frac{1}{k_B T_i} \right). \quad (2.21)$$

Die kinetische Energie der, im Vergleich zu den schweren Ionen, deutlich kleineren Elektronen, ist entsprechend der Gleichung 2.14 verteilt. Bei hohen Teilchendichten reagieren die Ionen auf externe, schnell veränderliche elektrische Felder (z.B. Laserpulse) deutlich langsamer als die Elektronen, wodurch der ionische Term vernachlässigt werden kann. Im Fall von einer Elektronentemperatur T_e deutlich größer als der Ionentemperatur T_i gilt nachfolgender Ausdruck

$$\lambda_D \approx \lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad (2.22)$$

mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Boltzmann-Konstante k_B , der Elementarladung e , der Elektronendichte n_e sowie der Temperatur T_e . Aufgrund der Elektronenbewegung findet ein ständiger Energieaustausch durch Stöße statt, wobei die „Quasi-Neutralität“ nur für Längen kleiner der Debye-Hückel-Länge gestört ist. Der Raumladungsbereich der Debye-Kugel ist begrenzt durch die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung. Die Anzahl geladener Teilchen in einer Debye-Kugel ist ausschlaggebend für die Klassifizierung eines teilweise ionisierten Gases und kann durch folgende Gleichung abgeschätzt werden [164]:

$$N_D = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\epsilon_0 k_B}{2e^2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{T^3}{n_e}}. \quad (2.23)$$

Für den Fall $N_D \gg 1$ besteht die abschirmende Ladungswolke aus vielen Teilchen. Je größer die Anzahl der geladenen Teilchen, desto größer die thermische Bewegungsenergie gegenüber der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie und desto näher kommt das Gas einem idealen Plasma. Zusammengefasst stellt die Abschirmlänge λ_D die maximale Dicke einer Plasmaschicht dar, in der Raumladungsfelder vom Gleichgewichtszustand abweichen dürfen.

⁵Debye-Hückel-Länge wird auch als Abschirmlänge bezeichnet

2.1.3 Optische Dichte von Plasmen

Die optische Eigenschaft des Plasmas spielt für die Absorption und Emission von Strahlung eine zentrale Rolle. Die durch Absorption der elektromagnetischen Strahlung entstehende elektrische Feldstärke führt bei den Elektronen zu einer harmonischen Schwingung um die Ruhelage. Diese relativen Schwingungen der Elektronen sind, bedingt durch den Massenunterschied zu den ortsgebundenen Atomen und Ionen, deutlich stärker ausgeprägt und führen zur folgenden Relation:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon \epsilon_0 m_e}}. \quad (2.24)$$

Die Plasmafrequenz ω_P (auch Langmuir-Frequenz genannt) entscheidet darüber, ob Photonen in das Plasma ein- und austreten können oder nicht. Nur Photonen mit einer Frequenz $\omega_{Ph} > \omega_P$ haben die Möglichkeit in das Plasma einzudringen. Die optische Dichte $\tau(\lambda, n, T)$ eines Plasmas wirkt sich auf die emittierte Intensität aus. Eine Beschreibung der emittierten Strahlung infolge von Emissions- und Absorptionsprozessen in einem homogenen Plasma erfolgt durch die Strahlungstransportgleichung [142, 176]:

$$\frac{dI(\lambda, x)}{dx} = \epsilon(\lambda, x) - \kappa(\lambda, x)I(\lambda, x) \quad (2.25)$$

mit $I(\lambda, x)$ als orts- und wellenlängenabhängiger Intensität, $\epsilon(\lambda)$ als Emissionskoeffizient und $\kappa(\lambda)$ als Absorptionskoeffizient. Die beiden Koeffizienten für die Emission und Absorption sind nach [176] definiert als

$$\epsilon(\lambda) = \frac{hc_0}{4\pi\lambda_0} \cdot A_{ij} \cdot \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{Z(T)} \cdot P(\lambda) \quad (2.26)$$

$$\kappa(\lambda) = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4\epsilon_0 m_e c_0^2} \cdot f_{ji} \cdot n \cdot \frac{g_j e^{-E_j/k_B T}}{Z(T)} \cdot (1 - e^{-(E_i - E_j)/k_B T}) \cdot P(\lambda) \quad (2.27)$$

mit e als Elementarladung, λ_0 als zentrale Wellenlänge, A_{ij} als Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission, ϵ_0 als elektrische Feldkonstante, m_e als Elektronenmasse, c_0 als Lichtgeschwindigkeit, f_{ji} als Oszillationsstärke des Übergangs $j \rightarrow i$, n als Teilchenzahl,

L als optische Weglänge, g_i als Entartungsgrad des oberen Niveaus und g_j als unteres Niveau, k_B als Boltzmann-Konstante, $Z(T)$ als Zustandssumme, T als Temperatur, E_j, E_i als unteres und oberes Energieniveau der Zustände j, i und $P(\lambda)$ als normiertes Linienprofil. Für die eindimensionale Betrachtung eines homogenen und stationären Plasmas im LTE mit der Randbedingung $I(x_0) = 0$ ergibt sich Gleichung 2.25 zu

$$I(\lambda, x) = B_\lambda(T) \cdot (1 - e^{-\tau(\lambda, n, T)}) \quad (2.28)$$

mit $B_\lambda(T)$ als Plancksche Schwarzkörperstrahlung und $\tau_{OD}(\lambda, n, T)$ als optische Dichte des Plasmas. Im thermodynamischen Gleichgewicht sowie unter LTE-Bedingungen gilt das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz $B_\lambda(T) = \epsilon(\lambda)/\kappa(\lambda)$, welches das Verhältnis zwischen Emissionskoeffizient und Absorptionskoeffizient definiert [142]. Befinden sich beide Prozesse im Gleichgewicht beschreibt es das bekannte Plancksche Strahlungsgesetz aus Gleichung 2.18. Mit einer Ausdehnung des Plasmas von $x_0 = 0$ bis $x = L$ ist die optische Dichte $\tau(\lambda, n, T)$ gegeben durch:

$$\tau(\lambda, n, T) = \kappa(\lambda)L = \frac{e^2\lambda_0^2}{4\epsilon_0m_e c_0^2} \cdot f_{ki} \cdot n \cdot L \cdot \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{Z(T)} (1 - e^{-(E_k - E_i)/k_B T}) P(\lambda) \quad (2.29)$$

Nach Lochte-Holtgreven werden für Gleichung 2.28 zwei Grenzfälle unterschieden: optisch dichte Plasmen mit $\tau(\lambda, n, T) \gg 1$, und optisch dünne Plasmen mit $\tau(\lambda, n, T) \ll 1$. Die Intensität $I_\lambda(L)$ der Emissionsspektren ist stark von der optischen Dichte der Plasmen abhängig [142].

$$\text{Optisch dünn, } \tau(\lambda, n, T) \ll 1 \quad I(\lambda, L) = \epsilon(\lambda) \cdot L \quad (2.30)$$

$$\text{Optisch dicht, } \tau(\lambda, n, T) \gg 1 \quad I(\lambda, L) = \frac{\epsilon(\lambda)}{\kappa(\lambda)} = B_\lambda(T) \quad (2.31)$$

Die spektrale Intensität $I_\lambda(L)$ wird im optisch dünnen Plasma näherungsweise durch den Emissionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ bestimmt, da die effektive Absorption $\kappa(\lambda)$ der Strahlung durch das Plasma vernachlässigt werden kann. Die aus dem Plasma austretende Strahlung wird

dann in Form von Emissionslinien detektiert. Im Fall eines optisch dichten Plasmas stehen Absorption- und Emissionsprozesse im Gleichgewicht wodurch außerhalb des Plasmas die nach Planck definierte Schwarzkörperstrahlung $B_\lambda(T)$ detektiert wird. Die Frequenz- bzw. Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dichte verursacht bei der Betrachtung eines breiten Spektralbereichs stets eine Überlagerung der beiden Fälle, in dem dann einigen Linien optisch dünn und andere optisch dicht vorliegen. Die folgende Abbildung zeigt die beiden Fälle für eine optisch dünne und optisch dichte Emission.

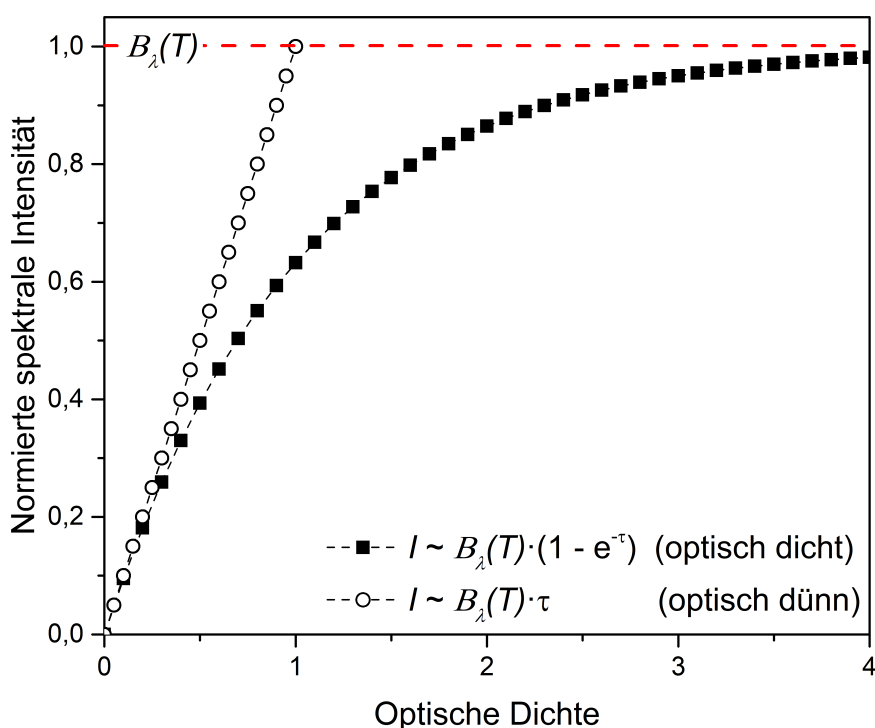


Abb. 2.4: Spektrale Intensität in Abhängigkeit der optischen Dichte für die beiden Grenzfälle von optisch dicht und optisch dünn.

Die Intensität der Strahlung in Abbildung 2.4 verläuft im Fall einer optisch dünnen Spektrallinie linear bis zum Planckschen Strahlungslimit. Erhöht sich die optische Dichte des Plasmas verringert sich die Intensität und nähert sich asymptotisch der Planckstrahlung an. Der Vergleich zeigt, dass nur bei einer geringen optischen Dichte die Intensität linear detektiert werden kann.

2.2 Charakterisierung laserinduzierter Plasmen

Die Kenntnis über die Mechanismen und die Wirkungsweise laserinduzierter Plasmen stellt eine notwendige Voraussetzung für den Einsatz des LIBS-Verfahrens dar. Die Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung der verschiedenen Phasen des laserinduzierten Plasmas in Anlehnung an die Veröffentlichung von Vadillo et al. [204] dar. Eine detaillierte Einführung in die komplexen Laser-Material- und Laser-Plasma-Wechselwirkungsmechanismen ist in einschlägiger Literatur gegeben [49, 98, 99, 121, 130, 153, 159, 164].

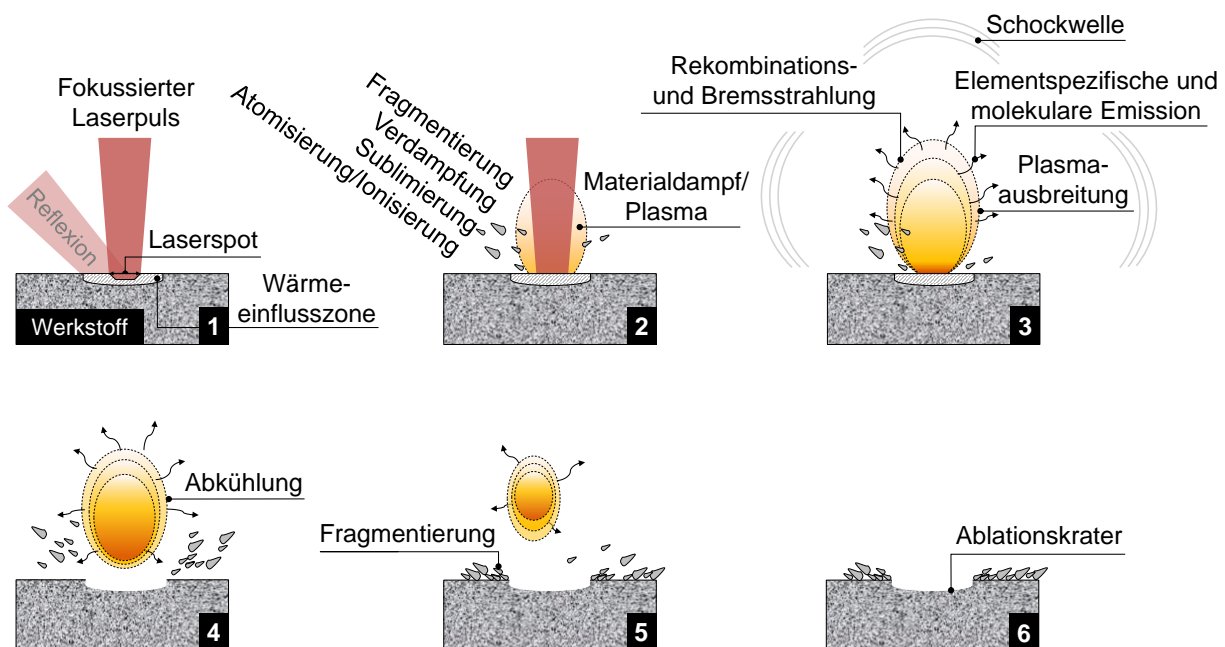


Abb. 2.5: Darstellung der verschiedenen Phasen des laserinduzierten Plasmas in Anlehnung an [204].

In der ersten Phase (1) trifft die gepulste Laserstrahlung auf die Werkstoffoberfläche. Dabei wird ein Teil der Strahlung entsprechend den thermo-optischen Eigenschaften der Probe absorbiert. Die dadurch resultierende schlagartige Temperaturerhöhung bewirkt eine Phasenumwandlung im Bereich der Wärmeeinflusszone von fest zu gasförmig (Sublimation; falls Schmelzphase vorhanden kommt es zu einer Verdampfung) und dadurch bedingt bildet sich ein Materialdampf oberhalb der Probenoberfläche aus (2). Ein Teil des Materials (einige μg) wird dabei, aufgrund der hohen Temperatur von ca. 10.000 K, teilweise bis voll-

ständig atomisiert und ionisiert. Die Expansion des gebildeten Plasmas bewirkt, neben der Ausbreitung einer Schockwelle, auch die Relaxation der angeregten bzw. geladenen Teilchen im Plasma und führt zur Emission von elektromagnetischer Strahlung (3). Zunächst dominieren Rekombinations- und Bremsstrahlung in Form von breitbandiger Untergrundstrahlung. In den ersten hundert Nanosekunden verringert sich die Untergrundstrahlung und es wird elementspezifische Strahlung, der Atome, Ionen und Molekülen, detektiert (3 und 4). Schlussendlich bleiben einzelne Partikel (μm bis nm) sowie ein Ablationskrater zurück (5 und 6). Entscheidend für die Elementdetektion mittels LIBS sind die Phasen 3 und 4, in denen die elementspezifische Strahlung detektiert werden kann [21, 183–185]. Über zeitaufgelöste Messungen lassen sich wichtige Kennwerte der laserinduzierten Plasmen, wie die Elektronendichte und die Plasmatemperatur, ermitteln, da in diesem Fall das Plasma als homogen und stationär angesehen werden kann (LTE). Die entsprechenden Messverfahren für die experimentelle Bestimmung dieser Kennwerte werden im Abschnitt 2.2.4 vorgestellt.

2.2.1 Materialabtrag durch gepulste Laserstrahlung

Durch den Einsatz von gepulsten Lasern können lokale Phasenänderungen in verschiedenen Materialien hervorgerufen werden, ohne die Probe maßgeblich zu beeinflussen. Diese Art der Sublimation infolge hochenergetischer Laserpulse wird beim LIBS-Verfahren ausgenutzt [183, 184, 226]. Beim Auftreffen von Laserstrahlung auf eine Werkstoffoberfläche wird ein Teil der Strahlung entsprechend der Energiebilanz aus Gleichung 2.13 absorbiert. Die Absorption der Photonenenergie an der Oberfläche sorgt für eine Temperaturerhöhung ΔT . Die durch die Laseranregung absorbierte Wärmemenge Q , bezogen auf ein Volumenelement dV , lässt sich wie folgt darstellen

$$\frac{dQ}{dV} = -\frac{dE_p}{dV} = \rho c \Delta T. \quad (2.32)$$

Abbildung 2.6 zeigt den Prozess der Laser-Material-Wechselwirkung. In Abhängigkeit des Intensitätsprofils des verwendeten Lasers mit einer Laserspotgröße d_L werden unterschiedliche Zonen definiert [23, 36, 149]. Das Zentrum der Intensitätsverteilung definiert die Spitzenintensität I_{max} . Ein Materialabtrag erfolgt nur innerhalb der Ablationsbreite d_{abl} und

nur solange die Intensität die materialabhängige Ablationsschwelle I_{thr} nicht unterschreitet. Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, entsteht bei ausreichend hoher Intensität ein Materialdampf bzw. ein Plasma, das elektromagnetische Strahlung emittiert. Unterhalb der Ablationsschwelle reicht die Intensität nicht für einen Materialabtrag aus. Die absorbierte Energie wird in Form von Wärme aufgenommen und es bildet sich eine flüssige Phase (Schmelze). Als Folge des Materialabtrags entsteht ein Ablationskrater. Durch die Verwendung von ultrakurzen Pulse (z.B. fs) findet nahezu keine Wärmediffusion und -konvektion statt und der Wärmeeintrag in das Material wird vernachlässigt (kalter Abtrag) [33, 70, 107, 133].

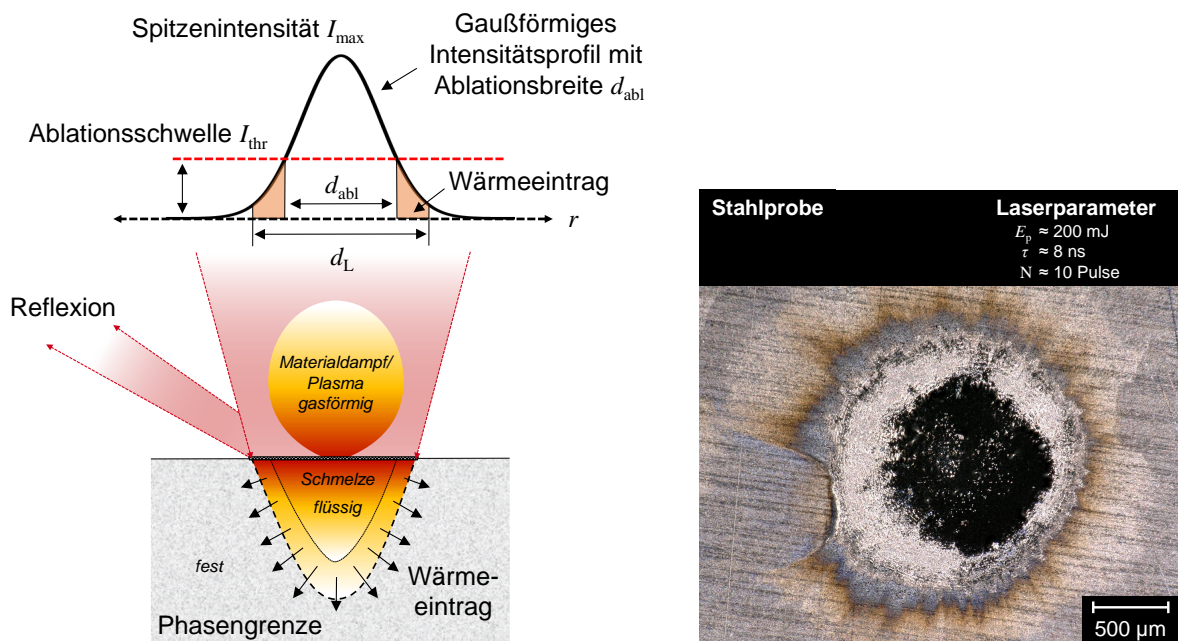


Abb. 2.6: Darstellung der Laser-Material Wechselwirkung mit Materialabtrag nach [22] (links) sowie eine Mikroskopieaufnahme eines Ablationskraters an einer Stahlprobe (rechts).

Bei gepulster Laserstrahlung treten, neben linearen, auch nichtlineare Absorptionsprozesse auf. Die Temperaturerhöhung infolge von Mehrphotonenabsorption k -ter Ordnung lässt sich, unter Vernachlässigung der Wärmediffusion, durch

$$\Delta T = \frac{1}{\rho c} \sum_k \alpha_k \left(\frac{2}{\tau_L} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} F(z)^k \quad (2.33)$$

ausdrücken [145]. Die Gleichung 2.33 beinhaltet neben den materialspezifischen Kennwerte wie die Dichte ρ , die spezifische Wärmekapazität c und dem Absorptionskoeffizienten

α_k , auch die laserspezifischen Kennwerte wie die Pulslänge τ_L und die Fluenz $F(z)$ entlang der optischen Achse z . Bei der linearen Absorption ($k = 1$) reduziert sich Gleichung 2.33 zu

$$\Delta T = \frac{\alpha_1}{\rho c} F(z) = \frac{\alpha_1}{\rho c} F_0 e^{-\alpha z}. \quad (2.34)$$

Unter Berücksichtigung von Mehrphotonenabsorption ($k > 1$) im Fall gepulster Laserstrahlung wird der zeitabhängige Anteil der Laserstrahlung berücksichtigt. Die Temperaturerhöhung ist durch

$$\Delta T = \frac{\alpha_k}{\rho c} \left(\frac{2}{\tau_L} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} \left[\left(\frac{\tau_L}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \right)^{1-k} (k-1) \alpha_k z + F_0^{1-k} \right]^{\frac{k}{1-k}} \quad (2.35)$$

definiert. Werden die beiden Gleichungen für $k = 1$ und $k = 2$ gelöst, kann die Temperaturerhöhung an der Werkstoffoberfläche abgeschätzt werden. Unter Verwendung der Materialkennwerte ρ , c und α_k für Zement und Quarz, einer Pulslänge τ_L von 1,5 ns und einer Fluenz F_0 von ca. 5 J/cm² wird die Temperaturerhöhung ΔT berechnet.

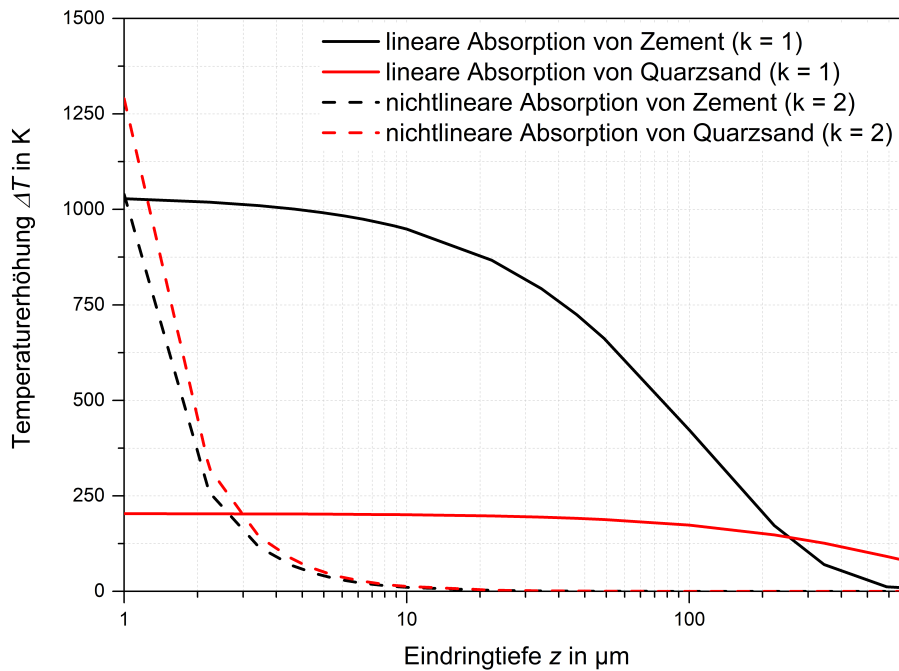


Abb. 2.7: Berechnete Temperaturerhöhung über die Eindringtiefe für die lineare und nichtlineare Absorption am Beispiel von Zement und Quarzsand.

Für die lineare Absorption ergibt sich für den Zement nach Abschätzung eine um den Faktor 4 größere Temperatur an der Oberfläche als im Fall von Quarz. Die Temperaturerhöhung infolge von nichtlinearer Absorption erfolgt lediglich in den ersten μm in das Material und fällt in beiden Fällen Zement und Quarz rasch ab.

2.2.2 Spektroskopie elementspezifischer Strahlung

Die zeitabhängigen Phasen der laserinduzierten Plasmen aus Abschnitt 2.2 ermöglichen die Detektion elementspezifischer Strahlung. Nach Anregung mit einer Energie oberhalb der Ablationsschwelle können die unterschiedlichen Atome, mit entsprechender Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} , Photonen emittieren. Je nach atomarem Aufbau lassen sich verschiedene Elemente unterschiedlich gut detektieren. Haupteinflussfaktoren stellen dabei, neben dem experimentellen Aufwand, vor allem die Übergangswahrscheinlichkeit, die Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie der Elemente und der Spektralbereich für die Detektion dar. Ein Vergleich erfolgt anhand der reduzierten Termschemen von Natrium und Chlor in Abbildung 2.8, welche lediglich die für die LIBS-Messungen in dieser Arbeit relevanten Energieniveaus und Übergänge zeigen. Dabei können die Niveaus über die Energie (in eV) oder über die Wellenzahl (in cm^{-1}) angegeben werden. Strahlende Übergänge, die auf das Grundniveau abfallen, werden als resonante Übergänge (Resonanzlinien) bezeichnet [49, 94, 142, 148]. Diese Spektrallinien weisen aufgrund der hohen Übergangswahrscheinlichkeit eine hohe Intensität auf.

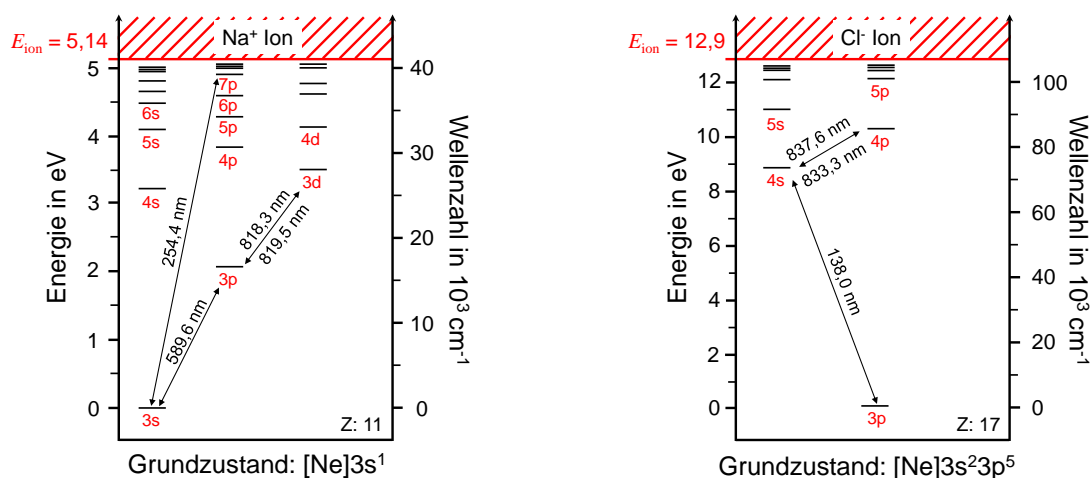


Abb. 2.8: Reduziertes Termschema für Natrium (links) und Chlor (rechts) mit relevanten Übergänge.

Ein Vergleich der Ionisierungsenergien E_{ion} zeigt, dass für die Anregung der Chlor-Atome mehr als doppelt soviel Energie benötigt wird als bei Natrium. Nach Anregung eines Atoms mit ausreichend hoher Energie wird beim Übergang zwischen zwei Energieniveaus $E_k \rightarrow E_i$ eine elementspezifische Strahlung emittiert mit

$$E_{\text{ki}} = E_k - E_i = h \cdot \nu_{\text{ki}}. \quad (2.36)$$

Unter Berücksichtigung der Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ergibt sich für die Halbwertsbreite (FWHM) der natürlichen Linienbreite $\Delta\nu$ einer Spektrallinie der Ausdruck

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) \quad (2.37)$$

mit τ_i und τ_k als Lebensdauern der Energieniveaus E_i und E_k [55, 56]. Die natürliche Linienbreite wird in LIBS-Experimenten aufgrund der hohen Teilchendichten nicht direkt beobachtet, da sich die Spektrallinien aus mehreren Verbreiterungseffekten zusammensetzen. Als dominante Verbreiterungseffekte in laserinduzierten Plasmen werden die Doppler- und Starkverbreiterung und die instrumentelle Verbreiterung genannt, die das Linienprofil maßgeblich beeinflussen [49, 94, 164]. Die Halbwertsbreiten für die Doppler- bzw. Starkverbreiterung lassen sich durch folgende Gleichungen abschätzen:

$$\Delta\lambda_{\text{Doppler}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8k_B T \ln(2)}{mc_0^2}} \quad (2.38)$$

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = \left[1 + 1,75A \left(1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3} \right) \right] w_{\text{FWHM}} \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (2.39)$$

Dabei hängt die Dopplerverbreiterung im Wesentlichen von der Temperatur T und der Masse m ab. Für Atome oder Moleküle mit geringer Masse m ist die Verbreiterung stärker ausgeprägt und verringert sich mit zunehmender Masse. Die Starkverbreiterung infolge von Stößen der Teilchen innerhalb des Plasmas ist im Wesentlichen Abhängig von der Elektronendichte n_e , der Anzahl an Teilchen innerhalb der Debye-Kugel N_D , dem Ionenverbreiterungsparameter A und dem Starkparameter der Halbwertsbreite w_{FWHM} (= w). Einige Werte für die Verbreiterung können dem Anhang im Griem [94] entnommen werden.

2.2.3 Selbstabsorption und Matrixeffekt

In der Anwendung von LIBS zur quantitativen Elementanalyse sind im Wesentlichen die zwei folgenden Effekte zu berücksichtigen. Die Selbstabsorption sorgt für eine Nichtlinearität zwischen der spektralen Emission und der Elementkonzentration. Der Matrixeffekt beeinflusst das Messsignal aufgrund der chemischen Probenmatrix. Hauptursache ist dabei die Laser-Material-Wechselwirkung, die sich je nach chemischer Probenzusammensetzung und chemisch-physikalischem Aufbau ändert [34].

Einfluss der Selbstabsorption

Bei der Betrachtung von Emissionslinien in optisch dünnen Plasmen liegt ein linearer Zusammenhang zwischen der Elementkonzentration in der Probe und der gemessenen spektralen Intensität vor, sodass durch die spektrale Intensität einer Emissionslinie auf die Elementkonzentration geschlossen werden kann. Aufgrund der teilweise hohen Teilchendichten sind die Plasmen für manche Spektrallinien optisch dicht, wodurch die Linearität gestört wird. Mit ansteigender Elementkonzentration wird daher ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität beobachtet. Dieser Effekt der Nichtlinearität wird als Selbstabsorption bezeichnet, da Strahlung zum einen aufgrund des Temperaturgradienten beim Durchgang aus dem heißen Kern an den kälteren Randbereichen des Plasmas wieder absorbiert wird und zum anderen aufgrund hoher Teilchendichten der Durchgang für optisch dichte Linien gestört ist [210]. Die Verbreiterung der Spektrallinien durch die hohen Teilchendichten bis hin zur Planck-Schwarzkörperstrahlung, kann über die Lösung der Strahlungstransportgleichung aus Abschnitt 2.1.3 gezeigt werden [88, 89, 200]. Besonders anfällig für die Selbstabsorption sind die Hauptkomponenten (Matrixelemente) einer Probe aufgrund der hohen Teilchendichte im Plasma, sowie die Elemente mit einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit, geringen Ionisierungsenergie und mit Übergängen auf das Grundniveau (Resonanzlinien, siehe Abschnitt 2.2.2). Ionische und angeregte atomare Übergänge mit hohen Energieniveaus sind, bedingt durch die geringere Besetzung, weniger anfällig. Der Temperaturgradient von realen laserinduzierten Plasmen bewirkt, dass die Spektrallinienzentren (Peaks) mehr von der Randzone des Plasmas absorbiert werden als die Flanken der Spektrallinien (Linienflügel). Dieser Effekt wird als Selbstumkehr bezeichnet

und ist am Beispiel der ionischen Calciumlinien (Ca II 393,4 nm und Ca II 396,8 nm) in Abbildung 2.9 dargestellt. Um die Selbstumkehr der Spektrallinien detektieren zu können, werden Spektrometer mit ausreichend hoher spektraler Auflösung wie z.B. bei einem Echelle-Spektrometer benötigt (Auflösung ca. 1 pm). Bei unzureichender spektraler Auflösung wie z.B. bei einem Czerny-Turner-Spektrometer mit einem 1200 L/mm Gitter und 10 μ m Spaltbreite (Auflösung ca. 0,1 nm), kann die Selbstumkehr nicht aufgelöst werden.

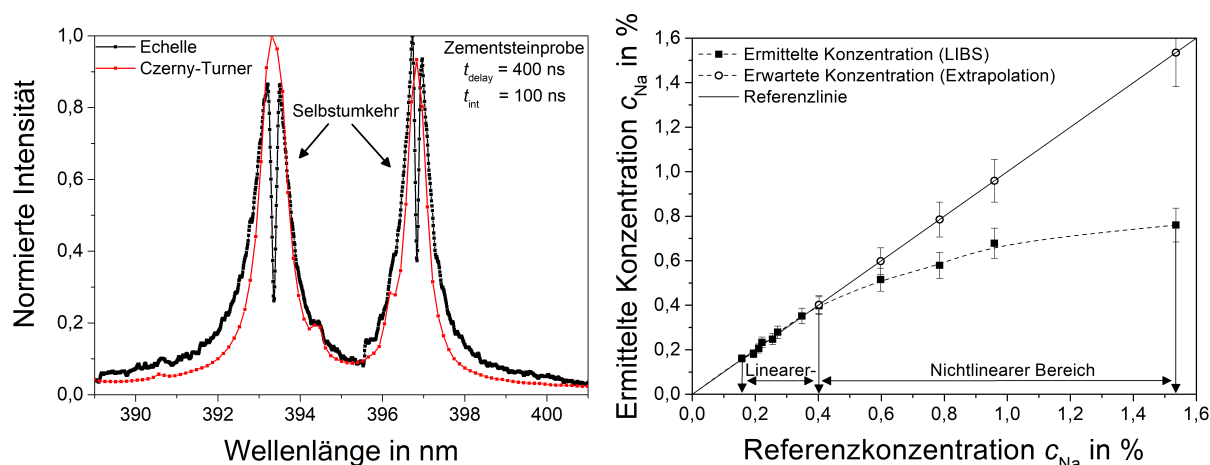


Abb. 2.9: Gemessene Spektren an einer Zementsteinprobe mit einem Czerny-Turner und einem Echelle-Spektrometer (links) und Darstellung einer Kalibrierkurve zur quantitativen Elementanalyse mit LIBS am Beispiel von Natrium Na I 818,6 nm (rechts).

Der Einfluss der Selbstabsorption auf die Quantifizierung mit LIBS wird in Abbildung 2.9 am Beispiel von Natrium gezeigt. Durch Referenzproben wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen Linienintensität und Elementkonzentration bestimmt. Anschließend können die spektralen Intensitäten in Elementkonzentrationen umgerechnet werden (siehe Abschnitt 2.3). Liegt Selbstabsorption vor, zeigt sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Elementkonzentration und spektraler Intensität. Der Übergang vom linearen zum nichtlinearen Bereich ist von der Konzentration, dem Element und den zugehörigen Spektrallinien abhängig. Bei der Verwendung von LIBS zur quantitativen Elementanalyse ist der Effekt der Selbstabsorption zu berücksichtigen.

Einfluss des Matrixeffektes auf die spektrale Intensität

In Abhängigkeit der chemischen und strukturellen Zusammensetzung einer Probe wird die Laser-Material-Wechselwirkung und somit die spektrale Intensität der Atomemission beein-

flusst, was als Matrixeffekt bezeichnet wird [5, 8]. Dabei spielen materialspezifische Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.2.1) eine wesentliche Rolle. Die Auswirkung des Matrixeffektes ist in nachfolgender Abbildung in Anlehnung an [98] dargestellt. Für drei verschiedene Probensets mit unterschiedlicher chemischer Matrix (A, B und C) ist jeweils eine Kalibrierkurve mit einem funktionalen Zusammenhang abgebildet worden. Die Empfindlichkeit unterscheidet sich in Abhängigkeit der Probenmatrix und beeinflusst die quantitative Analyse.

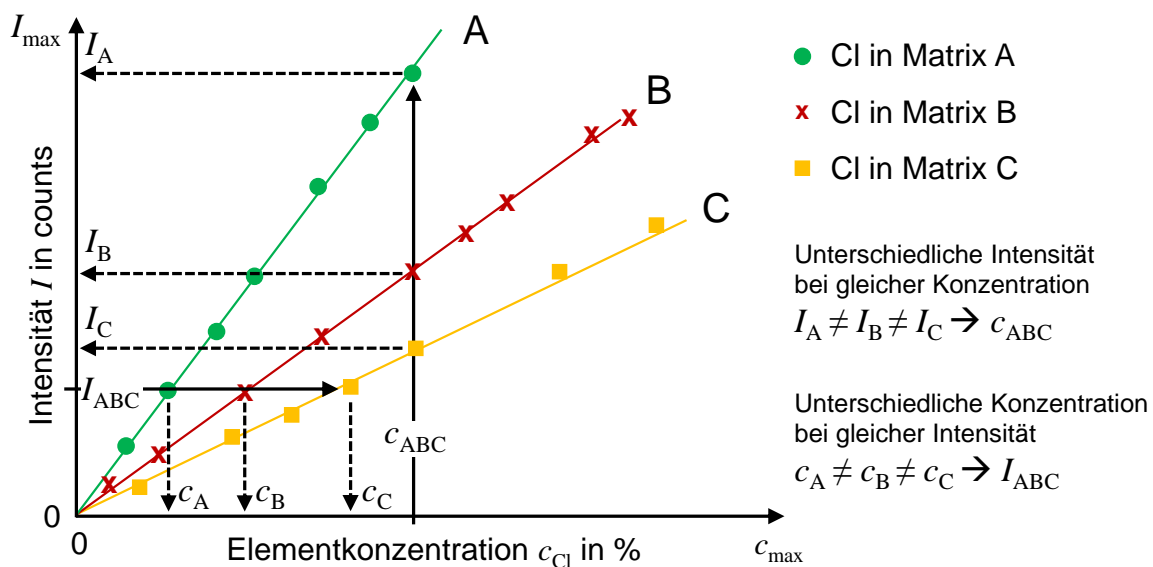


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des Matrixeffekts für die Bestimmung einer Elementkonzentration in unterschiedlichen Probenmatrices.

Abbildung 2.10 verdeutlicht, dass bei gleicher Elementkonzentration in verschiedenen Probenmatrices (c_{ABC}), unterschiedliche Intensitäten ($I_A \neq I_B \neq I_C$) gemessen werden können und umgekehrt. Aus diesem Grund ist es schwierig, universell einsetzbare Referenzproben zur Quantifizierung eines Elementes herzustellen. Zur Vermeidung bzw. Verringerung des Einflusses des Matrixeffektes werden daher matrix-angepasste Referenzproben für die Quantifizierung verwendet. Je nach Anwendungsfall ist die Herstellung von Referenzproben aber nicht möglich, wie z.B. bei der Analyse von unbekannten Proben, bei Kulturgütern oder unzugänglichen Umgebungen. In diesen Fällen wird auf sogenannte kalibrierungsfreie Methoden (CF-LIBS) zurückgegriffen, was im Zuge dieser Arbeit aber nicht weiter untersucht wird [89, 104, 175, 176, 200]. Um auftretende Matrixeffekte zu berücksichtigen werden verschiedene multivariate Methoden wie z.B. die PLS verwendet, da diese

überlagerte spektrale Effekte wie Linienverbreiterung und Selbstabsorption erfassen können [117, 140, 220, 228, 229]. Durch den Einsatz von multivariaten Methoden können so Nichtlinearitäten der spektralen Emission kompensiert und Kalibrierung für die quantitative Analyse erstellt werden.

2.2.4 Methoden der Plasmadiagnostik

Für die Klassifikation und Untersuchung von laserinduzierten Plasmen werden verschiedene Methoden der Plasmadiagnostik eingesetzt, um eine Abschätzung über Gleichgewichtszustände und Ionisierungsgrad geben zu können. Nachfolgende Methoden beschreiben die Bestimmung der Plasmatemperatur und der Elektronendichte.

Die laserinduzierten Plasmen lassen sich, unter Berücksichtigung der Bedingung für ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.1.2), durch die thermodynamischen Kennwerte wie die Plasmatemperatur T und die Elektronendichte n_e beschreiben. Für die Berechnung der Plasmatemperatur kann z.B. der Saha-Boltzmann-Plot und für die Elektronendichte die Starkverbreiterung einer Spektrallinie verwendet werden.

Bestimmung der Elektronendichte

Eine Abschätzung der Elektronendichte kann mittels der Starkverbreiterung erfolgen (siehe Abschnitt 2.2.2). Dabei wird die Halbwertsbreite der Spektrallinien über eine nichtlineare Kurvenanpassung möglichst genau ermittelt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Verbreiterungseffekten, wird im Zuge dieser Arbeit die Lösung der Strahlungstransportgleichung mit Lorentzfunktion verwendet, da diese die dominante Starkverbreiterung am besten beschreibt [27, 50, 170, 171, 188]. Durch die Halbwertsbreite der Spektrallinie (siehe Abbildung 2.12) wird in Zusammenhang mit nachstehender Gleichung die Elektronendichte abgeschätzt. Dabei reduziert sich Gleichung 2.39 durch Vernachlässigung des ionischen Terms zu

$$n_e = \frac{\Delta\lambda_{\text{Stark}}}{2w} \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad (2.40)$$

mit $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ als Halbwertsbreite der starkverbreiterten Spektrallinie und mit w als Starkparameter [94, 142]. Die Elektronendichten werden für die verschiedenen Proben in dieser

Arbeit bestimmt und im Ergebnisteil (siehe Abschnitt 4) ausführlich diskutiert. Des Weiteren werden die ermittelten Elektronendichten mit denen des McWhirter-Kriteriums verglichen, um eine Abschätzung über die Gültigkeit der LTE-Bedingung zu treffen.

Bestimmung der Plasmatemperatur

In den ersten Nanosekunden der transienten Plasmen dominiert die Untergrundstrahlung ohne charakteristische Linienstrahlung [80, 98]. Nach einigen hundert Nanosekunden emittiert das Plasma elementspezifische Strahlung durch atomare und ionische Übergänge. Die Intensität optisch dünner Spektrallinien wird durch Gleichung 2.30 beschrieben. Durch den Vergleich zweier Linien mit bekannten spektroskopischen Kennwerten für A_{ik} , $Z(T)$ und g_i kann die Plasmatemperatur abgeschätzt werden.

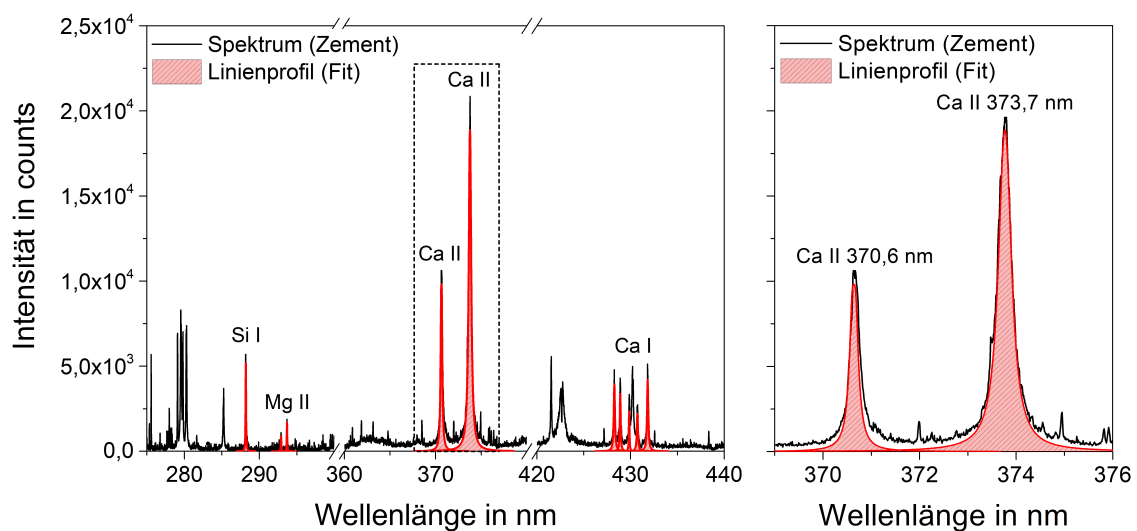


Abb. 2.11: Darstellung eines Zementspektrums für eine Verzögerungszeit von 200 ns und Integrationszeit von 200 ns (links) und angepasstes Linienprofil für die Bestimmung der integralen Linienintensität (rechts).

Wie in Abbildung 2.11 zu sehen, werden ausgewählte Linien für jedes zeitaufgelöste Spektrum über eine nichtlineare Kurvenanpassung angenähert. Die Fläche unter der angenäherten Kurve entspricht der integralen Linienintensität und wird für die Berechnung der Plasmatemperatur benötigt [4]. Aufgrund von Messungenauigkeiten bei der Erfassung der relativen Intensitäten der Linien werden für eine bessere Temperaturabschätzung mehrere Linien der gleichen Atomsorte verwendet. Mit der spektralen Intensität von optisch dünnen Linien (Bedingungen siehe Abschnitte 2.1.2, 2.1.3 und 2.2.2), kann über die Steigung aus

dem Saha-Boltzmann-Plot die Plasmatemperatur abgeschätzt werden [5, 8, 39, 227]. Für die Aufstellung des Plots wird für die verschiedenen Spektrallinien die integrale Linienintensität benötigt (siehe Gleichung 2.26). Über die folgenden Gleichungen wird der Saha-Boltzmann-Plot aufgestellt. Die Steigung des Plots entspricht dann der Plasmatemperatur [94, 142]. Der Korrekturterm im Fall der ionischen Linien ist abhängig von der Elektrodendichte und der Temperatur, welche jedoch bestimmt werden soll. Durch eine iterative Prozedur nach Aguilera et al. wird die Temperatur solange angepasst, bis die berechnete Temperatur und die des Korrekturterms konvergieren und die Änderung, entsprechend der gewählten Genauigkeit, vernachlässigbar klein ist.

$$x^* = \left\{ \begin{array}{c} E_k \\ E_j + E_{\text{ion}} \end{array} \right\} \quad (2.41)$$

$$y^* = \left\{ \begin{array}{c} \ln\left(\frac{I_{ki}\lambda}{A_{ki}g_k}\right) \\ \ln\left(\frac{I_{jh}\lambda}{A_{jh}g_j}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3}\right) \end{array} \right\}. \quad (2.42)$$

Durch einsetzen der integralen Linienintensitäten sowie der verschiedenen physikalischen Konstanten aus Datenbanken [163] in die entsprechenden Gleichungen 2.41 und 2.42 kann der Saha-Boltzmann-Plot aufgestellt werden. Dabei beschreibt der Wert für x^* die Energie des oberen Niveaus des jeweiligen Übergangs. Der Wert y^* beinhaltet die physikalischen Variablen und Konstanten sowie die experimentellen Parameter der Spektrallinien. Bei der Verwendung von ionischen Linien muss ein Korrekturterm angewendet werden.

2.3 Statistische Methoden zur Ergebnisbewertung

Um aus den gemessenen LIBS-Spektren auf eine Elementkonzentration schließen zu können, müssen die Messdaten ausgewertet und mit bekannten Werten (Referenzwerten) in Beziehung gesetzt werden. Im nachfolgenden werden verschiedenen Kennwerte einer Spektrallinie, die verwendeten statistischen Methoden sowie die Modelle zur Kalibrierung beschrieben.

Aus den peakförmigen Daten (Spektren) der LIBS-Messung werden Kenngrößen wie z.B. die Linienintensität extrahiert, was am Beispiel der Spektrallinie von Silizium eingeführt und erläutert wird. Durch simultane Detektion verschiedener Spektrallinien und die ortsauflöste LIBS-Messung stehen so für jeden Messpunkt viele Informationen zur Verfügung. In Abhängigkeit der Probengröße und der Messstrategie werden somit große Datenmengen erzeugt, die durch geeignete statistische Methoden ausgewertet und bewertet werden müssen. Für die qualitative und quantitative Analyse der Probe werden daher Methoden der Klassifikation und Regression angewendet.

Spektralenverarbeitung

Anhand der gemessenen Spektrallinien können verschiedene Kennwerte abgeleitet werden, die Rückschlüsse auf die zu untersuchende Probe zulassen [123]. In folgender Abbildung ist die atomare Spektrallinie von Silizium Si I 288,4 nm dargestellt. Anhand dieser werden für die Arbeit relevante Kennwerte abgeleitet, wie die maximale Intensität I_{\max} , die Halbwertsbreite⁶ $\delta\lambda$, der Untergrund⁷ b_0 und das Rauschen⁸ n_0 . Die Intensität des Untergrunds (Basislinie) in den Spektren wird beispielsweise durch die Untergrundstrahlung in den ersten Nanosekunden des Plasmas verursacht und kann im einfachsten Fall durch eine lineare Basislinienkorrektur korrigiert werden. Das Rauschen hingegen beschreibt eine Signalfuktuation und resultiert z.B. aus dem thermischen Rauschen des Detektors. Dieses Rauschen kann durch Mittelung oder Filtern ausgeglichen werden. Eine etablierte Methode zur Auswertung von Spektrallinien ist die Bestimmung von normierten Intensitäten wie z.B. das Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses (SUV), bei dem die maximale Intensität

⁶FWHM; engl. Full Width at Half Maximum

⁷b; engl. background

⁸n; engl. noise

der Linie durch den Untergrund oder das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR), bei dem die maximale Intensität der Linie durch den Rauschanteil dividiert wird [179, 230]. Zum Ausgleich von Matrixeffekte wird auch die Normierung auf einen internen Standard verwendet, bei dem die Linie des Analyten auf eine Spektrallinie eines Elementes der chemischen Matrix normiert wird [86, 136]. Die Abweichung der Intensität ΔI_{\max} zwischen der gemessenen Intensität und der Linienanpassung wird in der Regel bei intensiven Spektrallinien mit hoher Intensität vernachlässigt, da sie dann nicht ins Gewicht fällt.

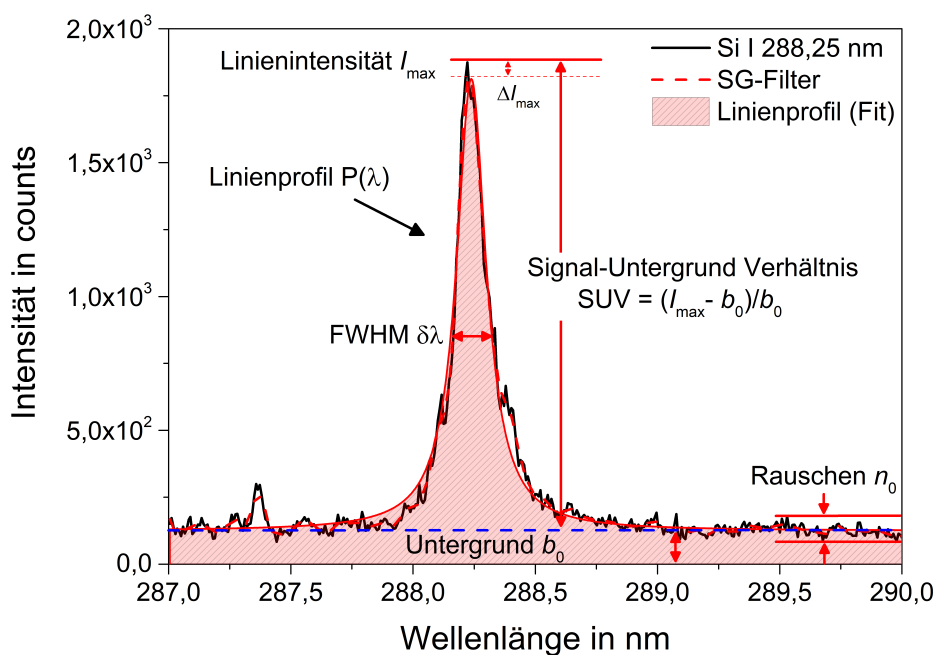


Abb. 2.12: Darstellung der abgeleiteten Kennwerte SUV, FWHM, I_{\max} , b_0 und n_0 an der Spektrallinie von Silizium Si I 288,4 nm.

Durch die Kombination verschiedener Kennwerte, wie z.B. der integralen Linienintensität und der Halbwertsbreite, können die wichtigen Plasmaparameter Elektronendichte und Plasmatemperatur ermittelt werden [202]. Die vorgestellten Kennwerte werden für jede in dieser Arbeit relevante Spektrallinie sowie für jedes Spektrum individuell ausgewertet. Für die in Abschnitt 2.2.4 aufgeführten plasmadiagnostischen Methoden wird zur Bestimmung der Halbwertsbreite und der integralen Intensität einer Linie die Lorentzanpassung angewendet. Die Linienanpassung durch einen Lorentzfit berücksichtigt die Linienverbreiterung aufgrund des Stark-Effektes (siehe Abschnitt 2.2.2) und wird daher bevorzugt eingesetzt (siehe Abbildung 2.12). Die verschiedenen Kennwerte der Spektren werden mit Hilfe sta-

tistischer Methoden auf Normalverteilung geprüft. Anhand der Häufigkeitsklassen in einem Histogramm können z.B. Gruppen und Verteilungsbreiten bestimmt werden. Die Prüfung der Daten ist wichtig, da aktuelle Normen und Richtlinien zur Bestimmung von statistischen Größen wie z.B. der Nachweis- und Bestimmungsgrenze, eine Normalverteilung der zugrunde liegenden Messdaten voraussetzen.

Statistische Methoden

Für eine objektive Bewertung der Messdaten ist die Verwendung von statistischen Methoden wichtig. Die folgenden Methoden bewerten die zuvor beschriebenen Kenngrößen und ermöglichen durch die Korrelation mit z.B. Elementkonzentrationen eine qualitative und quantitative Analyse. Je nach Anwendungszweck werden dazu ein- und mehrdimensionale, linearen oder nichtlineare Methoden verwendet. In dieser Arbeit werden folgende Methoden angewandt:

1. Deskriptive Statistik (Histogramme, statistische Tests)
2. Hauptkomponentenanalyse (PCA; engl. *Principal Component Analysis*)
3. Expectation-Maximization Algorithmus mit Gaussian Mixture Models (EM-GMM)
4. Univariate und multivariate Regressionen

Um eine statistisch abgesicherte quantitative Elementanalyse durchzuführen, sind die Messdaten auf Normalverteilung und Varianzhomogenität geprüft worden. Zur objektiven Berücksichtigung der verschiedenen Feststoffphasen im Beton wird eine Klassifikation mit dem EM-GMM Algorithmus verwendet. Die Quantifizierung erfolgt durch eine lineare Regression unter Angabe von Messunsicherheiten nach Norm (siehe Norm N14).

Methoden der Klassifizierung

Es existiert eine Vielzahl an unterschiedlichen Clusteralgorithmen zur Klassifikation von Daten [66, 152]. Die Entscheidung für einen Algorithmus wird in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Daten sowie der notwendigen Voraussetzung für den Anwendungsfall getroffen. Die einzelnen Phasenbestandteile von Beton mit der Bindemittelmatrix (hier Zement) und der Gesteinskörnung unterscheiden sich durch ihre chemische Zusammensetzung. Für die Messdaten in dieser Arbeit wird angenommen, dass die Intensitäten der Emissionslinien, als ein Maß für die Elementkonzentration einer entsprechenden Phase, normal-

verteilt vorliegen und somit in Klassen getrennt werden können. Zum Gruppieren (Clustern) der Messdaten sind die Daten in eine Eingangsmatrix X zu überführen. Im vorliegenden Fall wird durch die Korrelation verschiedener spektraler Kennwerte (siehe Abbildung 2.12) wie z.B. den normierten Intensitäten von Calcium und Sauerstoff ein Merkmalsraum aufgespannt. Geeignete Elementkombinationen können durch die Verwendung der Hauptkomponentenanalyse (PCA) objektiv gefunden werden. Auf eine detaillierte Beschreibung des PCA-Algorithmus wird verzichtet und kann verschiedenen Quellen entnommen werden [47, 123].

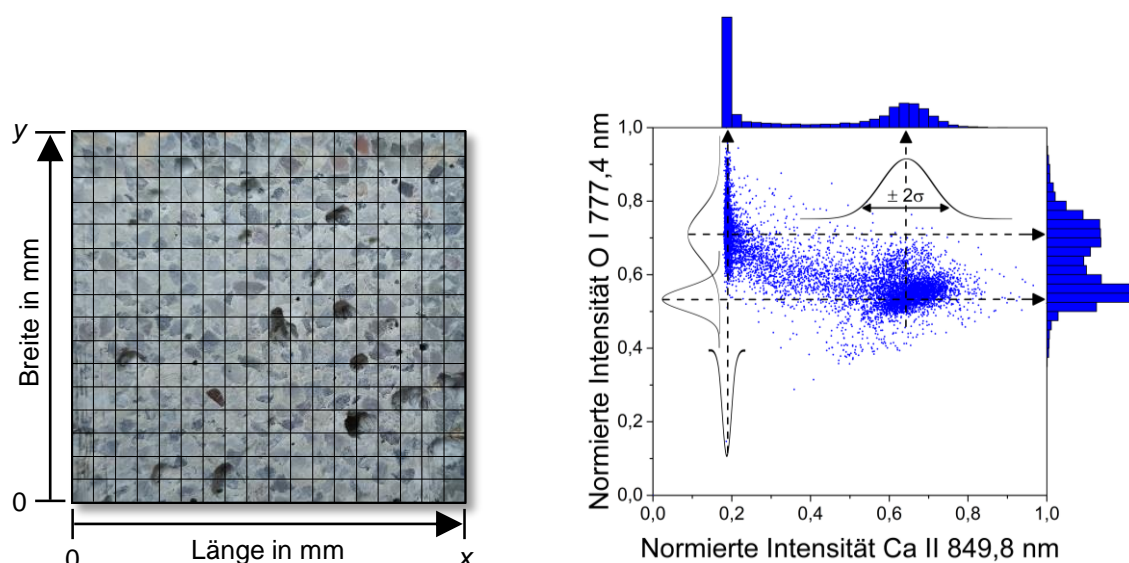


Abb. 2.13: Querschnittsfläche einer Mörtelprobe (links) und normierte Intensitäten der Spektrallinien von Calcium und Sauerstoff als Elementpaare im Merkmalsraum als Punktwolkendiagramm (rechts).

Einer der grundlegenden Algorithmen zum Clustern ist der k-Means Algorithmus [16, 69, 102, 224, 225]. Dieser eignet sich aufgrund der zugrunde liegenden Daten allerdings nur bedingt für die Erfassung der Heterogenität, sodass vergleichend der EM-GMM Algorithmus vorgestellt wird [53, 54, 66, 95]. Beide Algorithmen ordnen Datenpunkte einer Klasse (engl. *Centroid*) zu. Der k-Means bestimmt dabei die Distanzen zwischen Datenpunkten und den Klassenschwerpunkten, der EM-GMM ermittelt die Wahrscheinlichkeit der Zugehörigkeit eines Messpunktes zu einer Klasse [85, 96]. Abbildung 2.14 stellt die Ergebnisse der Clusteranalyse unter Anwendung des k-Means und des EM-GMM Algorithmus vergleichend dar.

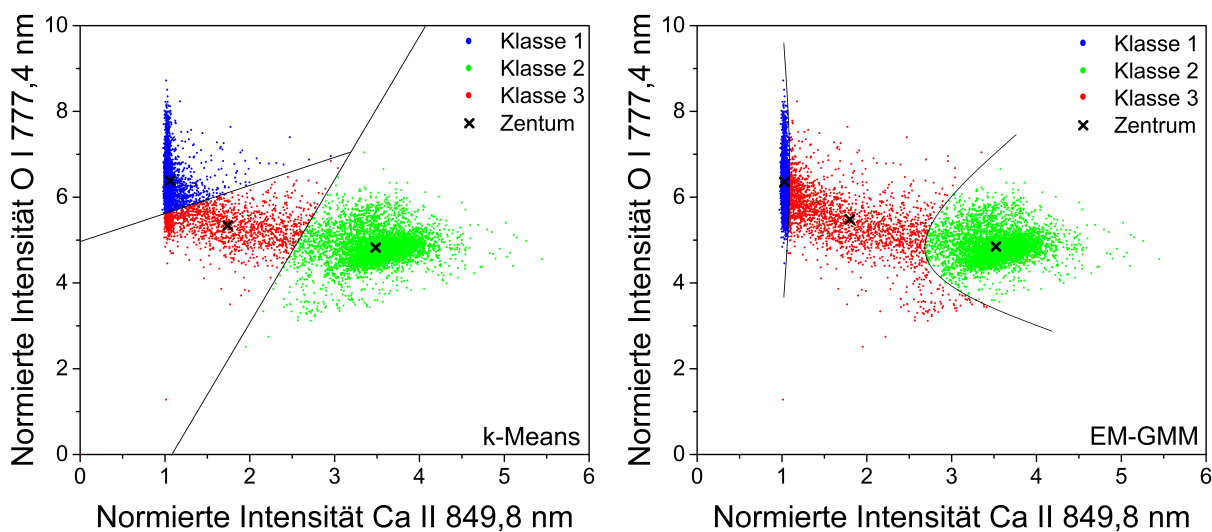


Abb. 2.14: Ergebnis der Clusteranalyse unter Verwendung des k-Means Algorithmus (links) und des EM-GMM Algorithmus (rechts).

Die schwarzen Linien in Abbildung 2.14 kennzeichnen die jeweiligen Klassengrenzen. Als Ergebnis des k-Means werden stets k-Klassen mit klar getrennter Kante zwischen den Klassen ermittelt. Der Algorithmus erzeugt konvexe Cluster und erlaubt daher keine Identifikation von Ausreißern. Im Gegensatz zum k-Means beschreibt das Ergebnis des EM-Clusterings drei Klassen unter Berücksichtigung normalverteilter Daten. Eine detaillierte Beschreibung des Algorithmus und die Anwendung für die Bewertung der unterschiedlichen Feststoffphasen im Beton am Beispiel einer zweidimensionalen LIBS-Messung ist in der Veröffentlichung von Gottlieb et al. [91] zu finden.

Methoden zur Quantifizierung

Um aus den experimentell ermittelten Spektren der laserinduzierten Plasmaspektroskopie eine quantitative Information über die Elementzusammensetzung der Probe zu gewinnen, sind Methoden der Regressionsanalyse notwendig. Dazu stehen eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden, von einfachen univariaten Regressionen bis hin zu komplexen künstlichen neuronalen Netzwerken (ANN⁹), zur Verfügung und werden je nach Komplexität der Anwendung gewählt. Alle Methoden benötigen für die Erstellung von Modellen entsprechende Eingangsvariablen. Dazu gehören z.B. die gemessenen Spektren oder abgeleitete

⁹ANN; Artificial neural network

Kennwerte von Spektrallinien (siehe Abbildung 2.12) sowie zugehörige Referenzwerte für das jeweilige zu untersuchende Element [215].

Bei der Verwendung einer univariaten Regression wird über ein lineares oder nicht lineares Modell ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Referenzwerten (x) und gemessenen Kennwerten (y) hergestellt. Durch eine Funktionsgleichung erfolgt im Anschluss die Quantifizierung von unbekannten Proben. Für die Erstellung von Kalibriergeraden für die quantitative Analyse gibt es diverse Normen, welche den mathematischen Zusammenhang, die Voraussetzung und die Anwendbarkeit definieren (siehe die Normen N14 bis N19). Folgende Bedingungen sind dabei zu beachten:

1. Prüfung der Daten auf Normalverteilung
2. Erstellung von funktionalen Zusammenhängen (Kalibriergeraden)
3. Validierung der Modelle (Kreuzvalidierung und externe Validierung)
4. Detaillierte Angabe von statistischen Kennwerten

Eine wichtige Voraussetzung ist die Überprüfung der vorliegenden Daten auf Normalverteilung und Varianzhomogenität. Dazu werden Hilfsmittel der deskriptiven Statistik wie Histogramme, Lage- und Streumaße und Wahrscheinlichkeitsplots (Q-Q Plot) verwendet [52, 71, 128, 166]. Dabei zählen die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, die Verfahrensstandardabweichung $V(x)$, das Signifikanzniveau α mit zugehörigen Konfidenzintervallen und die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (RMSE) zu den wichtigsten Kennwerten für diese Arbeit [128, 189]. Die Nachweis- und Erfassungsgrenzen sind wie folgt definiert

$$x_{\text{NWG}} = s_{x0} \cdot t_{f;\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_K} + \frac{1}{n} + \frac{\overline{x^2}}{Q_x}} \quad (2.43)$$

$$x_{\text{EG}} = x_{\text{NWG}} \cdot t_{f;\beta} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_K} + \frac{1}{n} + \frac{\overline{x^2}}{Q_x}} \quad (2.44)$$

mit x_{NWG} als Nachweisgrenze, x_{EG} als Erfassungsgrenze, $t_{f;\alpha}$ und $t_{f;\beta}$ als Quantile der t-Verteilung, m als Anzahl der Messwerte, n als Anzahl der Proben, $\overline{x^2}$ als mittlere quadratische Konzentration (Schwerpunkt der Kalibrierung), Q_x als Summe der Abweichungsquadrate von der Kalibrierung und s_{x0} als Verfahrensstandardabweichung.

Des Weiteren ist die Reststandardabweichung der Messwerte der Kalibrierung nach

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}, \quad (2.45)$$

die Verfahrensstandardabweichung nach

$$s_{y,0} = \frac{s_{y,x}}{b} \quad (2.46)$$

und die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung nach

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (2.47)$$

definiert mit y_i als gemessener Funktionswert, \hat{y}_i als ermittelter Funktionswert, x_i als Referenzwert und \hat{x}_i als ermittelte Konzentration. Die mittlere quadratische Abweichung wird für die jeweiligen Schritte definiert als RMSEC für die Kalibrierung, RMSECV für die Kreuzvalidierung oder RMSEP für die Vorhersage. Zur Berücksichtigung mehrerer Merkmale (latente Variablen) werden zudem multivariate Methoden eingesetzt. Dabei findet die Methode der Partial-Leasts Squares (PLS) eine breite Anwendung, da sie die schnelle Erstellung von robusten und gut interpretierbaren Kalibriermodellen erlaubt. Auf eine detaillierte Darstellung der verschiedenen Regressionsanalysen wird an dieser Stelle verzichtet und es sei auf entsprechende Literatur hingewiesen [76–79, 108, 123, 205]. Im Folgenden sind exemplarisch ein univariates Modell und ein multivariates PLS-Modell für die Kalibrierung von Chlor, unter Verwendung des gleichen Datensatzes, dargestellt. Unabhängig von der gewählten Regression werden die Modelle der Kalibrierung stets durch geeigneten Validierung getestet [168]. Neben der grafischen Darstellung werden alle relevanten statistischen Kennwerte zusammenfassend angegeben.

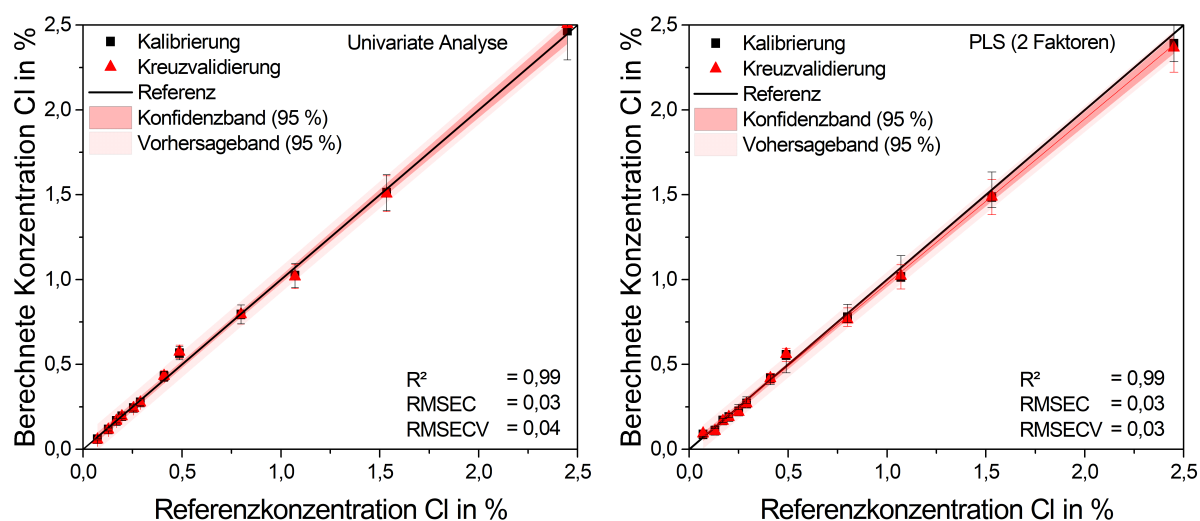


Abb. 2.15: Kalibriermodelle für den Fall der linearen Regression (links) und multivariaten Regression (rechts) sowie die Angabe von statistischen Kennwerten.

Die beiden Kalibrierung in Abbildung 2.15 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen den Referenzkonzentrationen und den ermittelten Konzentrationen. Durch die Verwendung von multivariaten Methoden, wie z.B. der PLS-R, können Nichtlinearitäten (z.B. Effekt der Selbstabsorption), überlagerte Spektrallinien oder Prozessvariationen (z.B. Materialstreuung) ausgeglichen werden, was mit univariaten Methoden nicht direkt möglich ist [92]. Nach der Erstellung einer Kalibrierung ist die Überprüfung der Güte des Modells essentiell, um statistisch abgesicherte quantitative Werte angeben zu können. Dazu stehen verschiedene Arten der Validierung zur Verfügung, die das Modell testen. Eine erste Überprüfung wird in der Regel mit der Leave-One-Out-Kreuzvalidierung (LOO-CV¹⁰) durchgeführt. Dabei wird sukzessive eine Probe des Kalibrierdatensatzes ausgelassen und mit den übrigen Daten ein Kalibriermodell erstellt. Die weggelassene Probe dient anschließend als Testprobe für das Modell. Eine externe Validierung durch die Verwendung eines zweiten unabhängigen Datensatzes dient als wichtiger Indikator für die Zuverlässigkeit der Vorhersage des Modells bei der Anwendung an unbekannten Proben.

¹⁰Leave-one-out cross validation

2.4 Aufbau und Struktur nichtmetallischer Werkstoffe

Die Kenntnis über den strukturellen Aufbau und die chemische Zusammensetzung nichtmetallischer anorganischer Werkstoffe ist eine wesentliche Voraussetzung für die Charakterisierung der Werkstoffe mittels LIBS. Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigen Merkmale zementgebundener Werkstoffe, mit primärem Bezug auf Beton, zusammengefasst. Neben den strukturellen Eigenschaften der Werkstoffe steht vor allem die Variabilität der chemischen Zusammensetzung im Vordergrund. Mit Bezug auf die LIBS-Messung wird zunächst die Relevanz der einzelnen Betonkomponenten, wie der Zement, die Gesteinskörnung, das Wasser und die Zusatzmittel/Zusatzstoffen eingeordnet. Für die Ergebnisinterpretation ist die Festlegung des Bezugswertes der LIBS-Messung wichtig. Ziel ist es, die mit LIBS ermittelten Elementkonzentrationen für schädigende Substanzen nach aktuellen Richtlinien auf den Zementgehalt zu beziehen. Um den Einfluss der Mehrphasigkeit von Beton im Kontext der späteren LIBS-Messung einordnen zu können, werden im Folgenden die bauchemischen Grundlagen des Zementes sowie die physikalisch-chemischen Merkmale der Gesteinskörnungen zusammenfassend dargestellt.

2.4.1 Bauchemische Grundlagen

In dieser Arbeit wird die Kombination aus Portlandzement (CEM I 42,5 R) und Quarz Gesteinskörnung betrachtet. Dieser Zement dient als Ausgangsbasis für die Herstellung weiterer Zemente, die in Tabelle 2.16 entsprechend der Norm aufgelistet sind. Um die Ergebnisse der LIBS-Messung korrekt bewerten zu können, wird im Folgenden die Zementherstellung zusammenfassend beschrieben. Die für die Zementherstellung verwendeten Rohstoffe Ton und Kalk werden im richtigen Mengenverhältnis zu feinem Mehl gemahlen, wobei 90 % der Gesamtmasse eine Körnung von $< 90 \mu\text{m}$ aufweisen sollte, um eine möglichst hohe reaktive Kontaktfläche zu erreichen. Die komplexen Festkörperreaktionen im Brennprozess laufen unter Verwendung eines feinkörnigen, homogenisierten Pulvers effizienter ab. In den 50 m bis 100 m langen Drehöfen gelangt das Brenngut nach und nach in immer heißere Zonen, wo unterschiedliche Reaktionen ablaufen. Bei einer Temperatur von ca. 500°C bis 800°C werden die getrockneten Tonminerale dehydriert und es entstehen Hydraulefak-

toren¹¹. Oberhalb einer Temperatur von 600 °C bis 900 °C erfolgt die Abspaltung von CO₂ aus dem Kalkstein. Das freigewordene CaO ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil und setzt sich zwischen 800 °C bis 1000 °C in Kombination mit den Hydraulefaktoren unter Bildung von Dicalciumsilicaten, Calciumaluminaten und einer Reihe stöchiometrisch unterschiedlich aufgebauter Zwischenverbindungen (Aluminate, Aluminatferrite) um. Oberhalb einer Temperatur von 1280 °C zerfallen diese Zwischenverbindungen wieder und bei der maximalen Temperatur des Drehofens von ca. 1450 °C (Sintertemperatur) liegen alle Bestandteile außer den Silicaten geschmolzen vor. Das restliche CaO reagiert mit dem Dicalciumsilicat und bildet Tricalciumsilicat, welches die charakteristische Verbindung für den Portlandzement darstellt. Als Ergebnis des Brenn- bzw. Sinterprozesses entsteht nach rascher Abkühlung eine harte Masse, die nach erneuter Mahlung den sogenannten Portlandzementklinker (auch kurz „Klinker“; Kurzzeichen K) darstellt. Die rasche Abkühlung ist ein notwendiger Schritt, damit sich das Tricalciumsilicat (C₃S) nicht wieder in Dicalciumsilicat (C₂S) und CaO zersetzt [17, 162, 193].

Tab. 2.1: Hauptbestandteile und Zusammensetzung des Portlandzementklinkers (K) nach Benedix [17]

| Klinkerphase | Oxidschreibweise | Baustoffnotation | Anteil im Klinker (%) |
|--|---|-----------------------|-----------------------|
| Alit (Tricalciumsilicat) | 3 CaO · SiO ₂ | C ₃ S | 52 bis 85 |
| Belit (Dicalciumsilicat) | 2 CaO · SiO ₂ | C ₂ S | 0,2 bis 27 |
| Aluminatphase (Tricalciumaluminat) | 3 CaO · Al ₂ O ₃ | C ₃ A | 7 bis 16 |
| Ferritphase (Calciumaluminatferrit) | 4 CaO (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃) | C ₄ (A, F) | 4 bis 18 |

Anhand von Tabelle 2.1 lässt sich erkennen, dass der Hauptbestandteil des Klinkers mit über 50 % das Tricalciumsilicat (Alit) darstellt. Das Alit ist maßgeblich für die Erhärtung verantwortlich und besitzt die höchste Anfangshärte. Nach Taylor [197] sich die Hauptphasen Alit und Belit sowie die mineralischen Anteile von Freikalk (CaO) und Periklas (MgO) inmitten der Aluminat- und Ferritphase gebunden.

¹¹Hydraulefaktoren bezeichnen hydraulische Stoffe die unter Zugabe von Wasser erhärten.

2.4.2 Zementarten und Gesteinskörnung

Ausgangsbasis für die verschiedenen Zementarten ist der Portlandzement [141]. Dieser wird durch Vermischung mit unterschiedlichen Komponenten wie z.B. Hüttensand und Silikastaub in seiner physikalischen Eigenschaft beeinflusst. Abbildung 2.16 zeigt die Normalzemente nach DIN EN 197-1 (siehe Norm N2), welche in die Hauptarten CEM I bis CEM V gruppiert werden.

| Hauptarten | Bezeichnung (Normalzemente) | Hauptbestandteile in % | | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|------|--------------|-------|------------------------------------|
| | | K | S | D | P | Q | V, W | T | L, LL | |
| CEM I | Portlandzement | > 95 | - | - | - | - | - | - | - | Nebenbestandteile auf 5 % begrenzt |
| CEM II | Portlandhüttenzement | 65-94 | 6-35 | - | - | - | - | - | - | |
| | Portlandsilicastaubzement | 90-94 | - | 6-10 | - | - | - | - | - | |
| | Portlandpuzzolan- zement | 65-94 | - | - | --- 6-35 --- | - | - | - | - | |
| | Portlandflugaschen- zement | 65-94 | - | - | - | --- 6-35 --- | - | - | - | |
| | Portlandschiefer- zement | 65-94 | - | - | - | - | 6-35 | - | - | |
| | Portlandkalkstein- zement | 65-94 | - | - | - | - | - | --- 6-35 --- | - | |
| | Portlandkomposit- zement | 65-88 | ----- 12-35 ----- | | | | | | | |
| CEM III | Hochofenzement | 5-64 | 36-95 | - | - | - | - | - | - | |
| CEM IV | Puzzolan- zement | 45-89 | - | ----- 11-55 ----- | | | | - | - | |
| CEM V | Komposit- zement | 20-64 | 18-49 | - | ----- 18-49 ----- | | | - | - | |

Abb. 2.16: Zusammensetzung aktueller Normalzemente nach DIN EN 197-1.

Folgende Hauptbestandteile werden für die Herstellung der unterschiedlichen Zemente verwendet:

1. Portlandzementklinker (K)
2. Hüttensand (S)
3. Silikastaub (D)
4. natürlicher oder getemperter Puzzolan (P und Q)
5. kieselsäurereiche oder kalkreiche Flugasche (V und W)
6. gebrannter Schiefer (T)
7. Kalkstein (L, LL)

Die Beimischung von Nebenbestandteilen ist auf maximal 5 %, bezogen auf die Zementmasse, begrenzt. Die chemische Zusammensetzung der Zemente sowie die Bestimmung von chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in verschiedenen Normen und Regelwerken beschrieben (siehe Normen N3 bis N6). Für die Herstellung von Mörtel bzw. Beton werden neben dem Zement verschiedene Arten von Gesteinskörnung benötigt (siehe Norm N1). Diese lassen sich in leichte, normale, schwere und rezyklierte Gesteinskörnung gruppieren. Die chemischen, physikalischen und geometrischen Anforderungen an die Gesteinskörnung sowie die Eignung zur Betonherstellung sind in mehreren Normen und Regelwerken festgehalten (siehe Normen N7 bis N9). Wichtige Kennwerte sind:

1. Korngruppe (d/D) mit unterer Siebgröße d und oberer Siebgröße D
2. Korngrößenverteilung (Sieblinie)
3. Korndichten
4. chemische Zusammensetzung
5. Beständigkeit

Da im Zuge dieser Arbeit der Einfluss der Korngrößen von Gesteinskörnung auf LIBS untersucht wird, ist die Kenntnis um die geometrischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften erforderlich. Es wird hauptsächlich mit Quarz als Gesteinskörnung gearbeitet. Zudem werden, unter Verwendung von Sieben mit quadratischer Maschenweite, verschiedene monodisperse Korngruppen erstellt [42]. Während des Siebens bleiben Gesteinskörnungen außerhalb der Korngruppen übrig, welche als Unter- bzw. Oberkorn deklariert werden. Die Gesteinskörnung unterhalb einer Körnung von 125 µm wird als Mehlkorn bezeichnet und stellt zusammen mit dem Zementanteil und feinkörnigen Zusatzstoffen den Mehlkornanteil dar. Für die verschiedenen Proben in dieser Arbeit werden drei, für die Anwendung in der Betonherstellung relevante Gruppen von Quarz, verwendet; der vorfraktionierte Quarzsand, das Quarzmehl und der Silikastaub. Der Quarzsand mit einer entsprechenden Sieblinie wird als Gesteinskörnung in der Betonherstellung benutzt. Das Quarzmehl dient dazu, um eine fehlende Menge an Mehlkorn im Beton zu kompensieren. Der Silikastaub wird für die Herstellung von Portlandsilikastaubzement (CEM II/A-D) oder als Zusatzstoff bei der Betonherstellung angewandt. Der Anteil an Silikastaub ist dabei auf maximal 10 % begrenzt. Die weiteren Betonzusatzstoffe sind vielfältig und werden je nach Anwendungsfall in teils

großen Mengen bei der Betonherstellung eingesetzt. In den meisten Fällen handelt es sich um feingemahlene Stoffe wie z.B. Kalksteinmehl und Silikastaub, welche die physikalischen Eigenschaften wie z.B. die Verarbeitbarkeit des Frischbetons beeinflussen. Als Zusatzstoffe werden inerte, puzzolanische, latent-hydraulische und organische Stoffe bezeichnet, die sich in zwei Typen unterscheiden lassen; Typ I Inaktive (inerte) Stoffe und Typ II Puzzolanische und latent-hydraulische Stoffe.

In dieser Arbeit wird auf den Einsatz von Zusatzmitteln verzichtet. Aufgrund der Vielfältigkeit wird sich im Zuge dieser Arbeit auf ein System von Portlandzement (CEM I) in Kombination mit dem Quarzsand als Gesteinskörnung beschränkt (siehe die Normen N12 und N13). Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit wird der Transfer der Ergebnisse auf andere Werkstoffkombinationen des Betons ausführlich diskutiert. Im Ausblick werden anschließend weitere relevante Untersuchungen aufgezeigt.

2.4.3 Einführung in die Betonheterogenität

Der Werkstoff Beton zeichnet sich durch seine Mehrphasigkeit aus. Durch die Mischung von Gesteinskörnung, Zement, Wasser sowie Zusatzmitteln und Zusatzstoffen entsteht nach Hydratation ein festes Gefüge. Dieses Gefüge, auch Bindemittelmatrix genannt, dient als Verbindung zwischen den Gesteinskörnungen. Um im Beton eine hohe Druckfestigkeit zu erzielen, spielt die Packungsdichte unter Verwendung von Gesteinskörnung mit unterschiedlicher Korngrößen eine zentrale Rolle bei der Betonplanung und -herstellung. Der Mengenanteil einer Korngröße bei der Betonherstellung wird durch die Sieblinie vorab geplant. Dabei werden die unterschiedlichen Gesteinskörnungen mit einem Siebturm (quadratische Maschenweite) fraktioniert, wodurch eine Korngrößenverteilung zwischen der oberen D und unteren d Siebgröße entsteht. Das Verhältnis d/D gibt die Bandbreite der verwendeten Körnung für den Beton an. Der Anteil an Gesteinskörnung unterhalb einer Korngröße von 0,125 mm wird als Feinstkorn bezeichnet und bildet zusammen mit dem Zement und den Zusatzstoffen den Mehlkornanteil. Unterschiedliche Sieblinien mit einem Größtkorn von 8 mm zur Herstellung von grob-, mittel oder feinkörnigem Beton sind in nachfolgender Abbildung dargestellt [17, 131, 162].

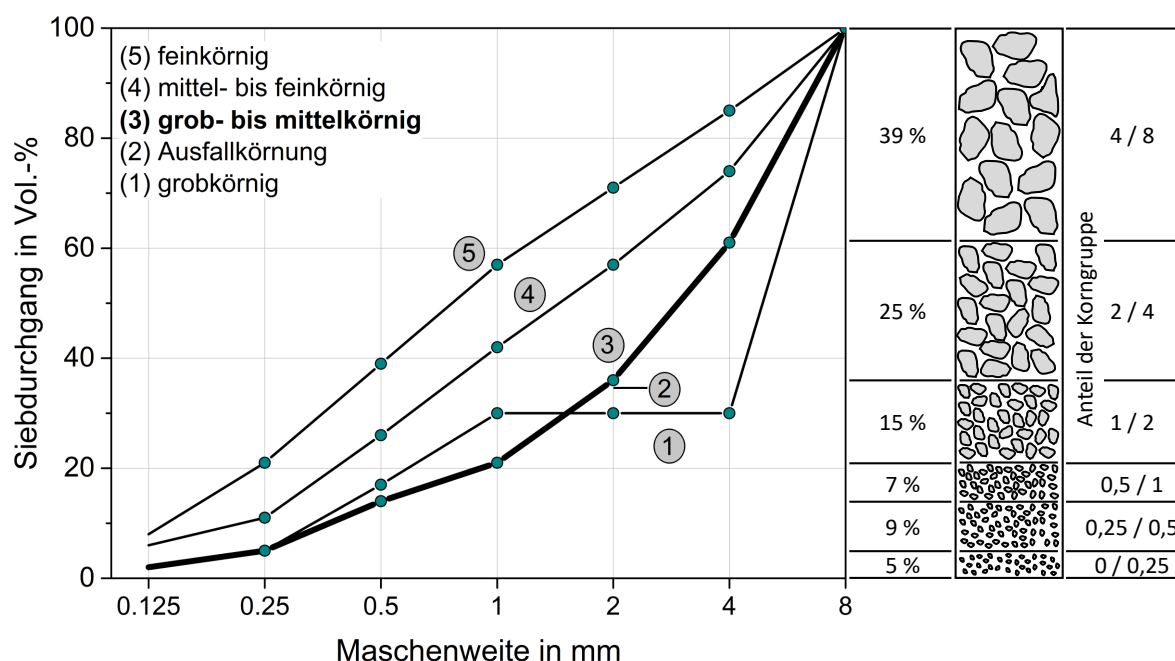


Abb. 2.17: Sieblinien nach [131] für die Planung von Korngrößenverteilungen der verwendeten Gesteinskörnung bei der Betonherstellung.

Die Kombination aus der Gesteinskörnung inmitten der erhärteten Bindemittelmatrix beschreibt die Heterogenität von Beton. Für die Einordnung der Heterogenität im Kontext der LIBS-Messung ist die Unterscheidung der unterschiedlichen Phasen wichtig. Die Porosität, das freie Wasser sowie die Konzentration an gelöste Ionen in der Bindemittelmatrix ist ausschlaggebend für die Art und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der verschiedenen Schädigungsprozesse im Beton.

2.4.4 Transport- und Schädigungsprozesse im Beton

Während der Hydratation von zementgebundenen Stoffen bildet sich ein Porenraum, welcher den Transport von Gasen (z.B. CO_2) und Flüssigkeiten (z.B. Wasser) ermöglicht. Gelöste Ionen im Wasser wie z.B. Chloride (Cl^-), Sulfate (SO_4^{2-}) und Alkalien (Na^+ , K^+) gelangen so ins Innere des Zementsteingefüges und können langfristig zu Schäden führen, da sie beispielsweise mit der Stahlbewehrung oder dem Beton selbst interagieren [17, 162, 193]. Der Porenraum kann in Abhängigkeit der Porengröße klassifiziert werden. Eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Riss- und Porengrößen ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Die Porengröße bestimmt maßgeblich den Zustand des Wassers

und den damit verbundenen Flüssigkeitstransport innerhalb des Gefüges [106]. Nach Setzer [191] und Stark [193] findet der größte Transport innerhalb des Kapillarporenraums mit einer Porengröße zwischen 20 nm und 2 mm statt, wobei sich mit kleiner werdendem Porenradius die Transportgeschwindigkeit in den Beton deutlich verringert [207].

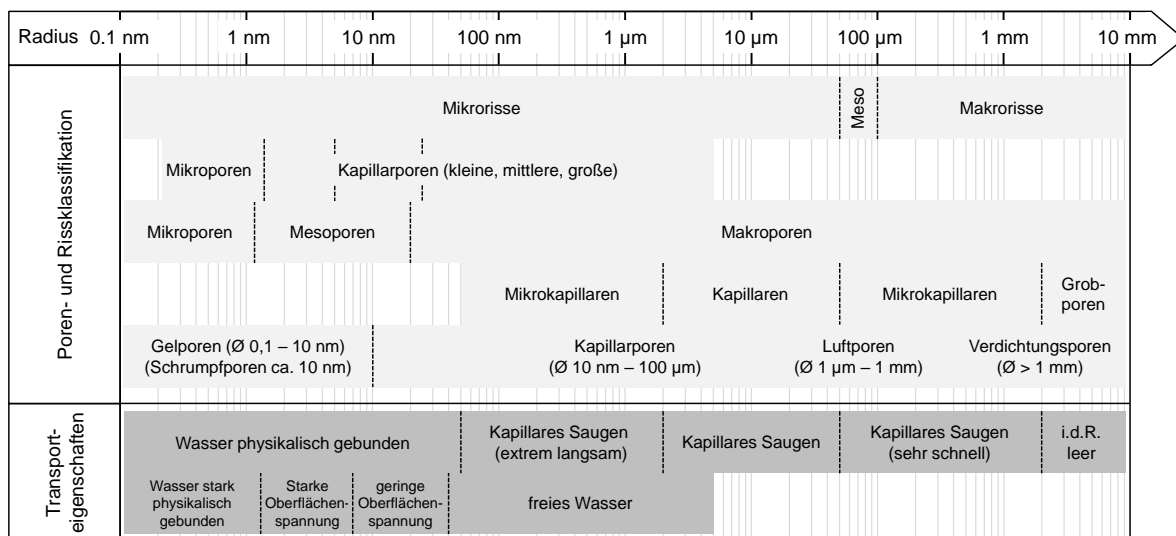


Abb. 2.18: Zusammenfassende Übersicht der Riss- und Porenklassifikation in Anlehnung an [38, 114, 187].

Da der externe Eintrag von schädigenden Substanzen nur unter der Anwesenheit von Wasser erfolgen kann, ist eine Unterscheidung der Wasserbindung innerhalb des Zementsteins wichtig. Folgende Wasseranteile sind zu unterscheiden:

1. Als **freies Wasser** wird der Anteil des bei der Herstellung von Beton hinzugegebenen Wassers bezeichnet. Es füllt den Großteil des Porenraums aus und liegt in flüssiger Form vor. Das freie Wasser reagiert mit den unhydratisierten Zementkörnern und bildet die Hydratphasen. Das **Kapillarwasser** ist eine Form des freien Wassers und wird mittels kapillarer Kräfte im Porenraum und zwischen Stoffteilchen gehalten. Je kleiner der Porenradius, desto größer ist die Bindungsenergie des Wassers in den Poren. Über den Kapillarporenraum erfolgen Transportprozesse wie z.B. die Diffusion oder die Konvektion von Flüssigkeiten.
2. **Physikalisch gebundenes Wasser** stellt das angelagerte Wasser an den freien Oberflächen dar. Des Weiteren wird zwischen **Adsorptionswasser** und **Adhäsions-**

wasser unterschieden. Das Adsorptionswasser ist der Wasseranteil, der durch elektrostatische oder Van-der-Waals-Kräfte an Grenzflächen gehalten wird. Es stellt den Hauptanteil des physikalisch gebundenen Wassers dar. Als Adhäsionswasser wird hingegen das durch intermolekulare Wechselwirkung adhäsiv gebundene Wasser bezeichnet.

3. Der Wasseranteil, welcher als Kristallwasser in den CSH-Phasen eingebaut ist, ist das **chemisch gebundene Wasser**. Das verbleibende Wasser, das sich nach der Trocknung (Massenkonstanz) im Beton befindet, wird dem chemisch gebundenen Wasser zugeschrieben.
4. **Verdampfbares Wasser** beschreibt den Anteil, der sich durch Trocknung bei 105 °C austreiben lässt. Dazu zählen hauptsächlich freies und physikalisch gebundenes Wasser. Im Gegensatz dazu lässt sich nur ein geringer Teil des chemisch gebundenen Wassers austreiben. Als **nicht verdampfbares Wasser** wird der restliche Wasseranteil bezeichnet, welcher sich nach der Bestimmung des Glühverlustes (Glühen bei 1000 °C), unter Berücksichtigung des CO₂-Gehalts (organische Bestandteile), in der Probe befindet.

Durch die Berücksichtigung der Porenstruktur und der unterschiedlichen Wasseranteile im Zementsteingefüge können verschiedene Wechselwirkungsprozesse stattfinden [31].

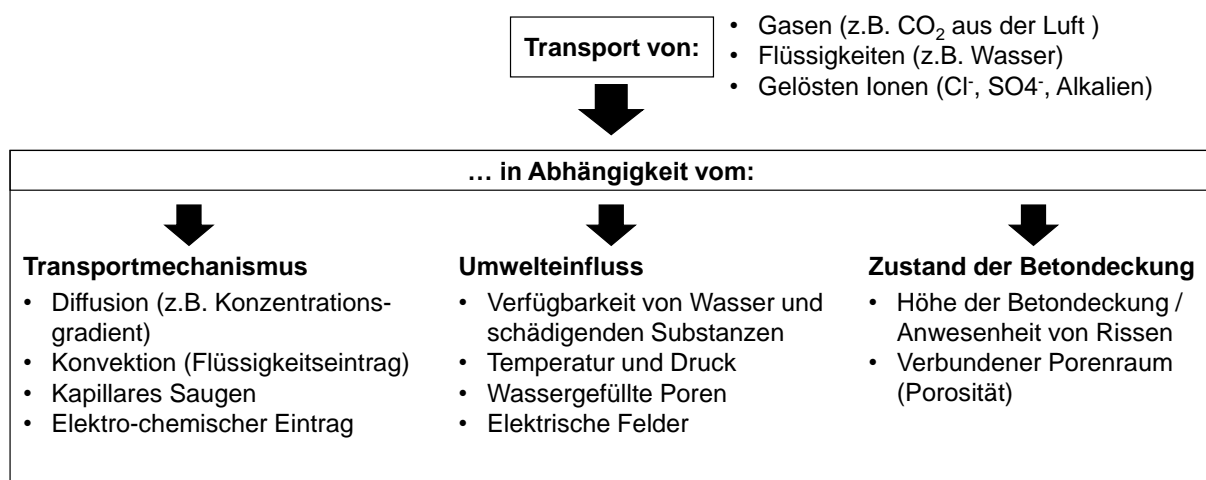


Abb. 2.19: Zusammenstellung verschiedener Einflussfaktoren auf den Transport von schädigenden Substanzen durch den Porenraum in das Zementsteingefüge [20].

Wie in Abbildung 2.19 gezeigt, zählen zu den primären Transportmechanismen die Diffusion und die Konvektion [120, 187]. In Abhängigkeit von Umwelteinflüssen und dem Zustand der Betondeckung, werden schädigende Substanzen in den Beton transportiert. Die Kenntnis um die verschiedenen Arten der Transportprozesse und der Betonschädigungen ist notwendig, damit die im weiteren Verlauf dargestellten LIBS-Ergebnisse im Kontext der Baustoffanalytik eingeordnet werden können. Aufgrund der Vielfältigkeit und Komplexität von Betonschäden wird für eine detaillierte Darstellung der verschiedenen Schädigungsprozesse an dieser Stelle auf einschlägige Literatur verwiesen [17, 162, 193, 197].

2.5 Analytische Methoden zur Baustoffprüfung

In der Baustoffanalytik existieren eine Vielzahl von zerstörenden und zerstörungsfreien Prüfmethoden für die Zustandserfassung von Betonbauwerken (siehe die Normen N3 bis N6 und die Richtlinien R1 und R2). Die verschiedenen Schädigungsprozesse werden hauptsächlich durch den externen Eintrag von schädigenden Substanzen in den Beton ausgelöst. Zur Abschätzung der Restlebensdauer von Betonbauwerken sind daher die Eindringtiefen und die Stoffmengen dieser Substanzen zu ermitteln. Dazu werden Proben in Form von Betonbohrkernen oder homogenisierten Pulvern wie z.B. das Bohrmehl analysiert. Da die Chloride im Beton als gelöste Ionen vorliegen, kann durch die Detektion der atomaren Emission des elementaren Chlors mit LIBS auf die Chloride geschlossen werden. Die verschiedenen Methoden sind folgender Tabelle mit entsprechenden Nachweisgrenzen und Literaturquellen zu entnehmen.

Tab. 2.2: Übersicht der Verfahren für die Chloridbestimmung im Beton

| | Verfahren | Chloride | Nachweisgrenze | Literatur |
|-------------------------|----------------|----------|----------------|-----------------|
| Nasschemische Methoden | Volumetrie | ja | 0,01 %/EW | [156, 215], R1 |
| | pot. Titration | ja | 0,01 %/EW | [215], R1 |
| Instrumentelle Analytik | ICP-OES | (ja) | < 0,02 %/EW | [129, 189, 198] |
| | RFA | ja | < 0,01 %/EW | [63, 103], N25 |
| | LIBS | ja | 0,04 %/CEM | [195, 196, 219] |

Damit die Analysewerte von verschiedenen Verfahren miteinander verglichen werden können, ist die Angabe eines Bezugswerts in den meisten Fällen notwendig. Nach aktuellem Stand der Technik analysieren die etablierten Verfahren in den meisten Fällen homogenisiertes Pulver oder Suspensionen bezogen auf die Einwaage (EW). Bei der Betonanalyse ist das eine homogene Mischung aus Zement und Gesteinskörnung. Die Angabe der Gesamtchloridkonzentration bezogen auf den Zementgehalt erfolgt anschließend über eine Umrechnung mit Schätzwerten. Lediglich das LIBS Verfahren ermöglicht die Berücksichtigung der Heterogenität des Betons, wodurch Chloridkonzentrationen direkt bezogen auf den Zement (CEM) angegeben werden können. Die für diese Arbeit relevanten Methoden der instrumentellen Analytik werden im Folgenden kurz vorgestellt und jeweilige Vor- und Nachteile aufgezeigt. Die experimentellen Aufbauten und Funktionsweisen der jeweiligen Verfahren sind einschlägiger Literaturquellen (siehe Tabelle 2.2) zu entnehmen.

Chloridbestimmung durch potentiometrische Titration

Die Bestimmung des externen Chlorideintrags in den Beton ist eine zentrale Fragestellung in der Baustoffanalytik. Eine etablierte Methode zur Bestimmung der Chloridkonzentration im Beton stellt die potentiometrische Titration dar. Standardmäßig wird dazu einem Betonbauwerk Bohrmehl in Abhängigkeit der Tiefe entnommen oder es werden Bohrkerne gezogen. Das Bohrmehl kann direkt durch nasschemische Analyse auf die Gesamtchloridkonzentration hin untersucht werden [6]. Die Bohrkerne werden zunächst in Scheiben mit einer Dicke von h_{slice} gesägt (siehe Abbildung 2.20), um eine Tiefeninformation über den Chlorideintrag erhalten zu können. Anschließend werden die Bohrkernscheiben mittels einem Backenbrecher zerkleinert und in einer Schwingmühle zu feinem Pulver verarbeitet. Der Bohrkern in diesem Beispiel wurde in 7 mm Dicke Scheiben gesägt. Das Ergebnis einer nasschemischen Analyse an dem homogenisierten Pulver ist in folgender Abbildung 2.20 als Balkendiagramm gezeigt. In diesem lassen sich zwei Bereiche unterscheiden; der kritische und der nicht kritische Bereich. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen wird durch den kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt von 0,4%, bezogen auf den Zement, nach DIN EN 206 (siehe Norm N1) definiert [28–30, 101]. In diesem Beispiel beträgt die Eindringtiefe der Chloride in den Beton ca. 40 mm und ab einer Tiefe von ca. 25 mm unterschreitet die Chloridkonzentration den in der Norm angegebenen kritischen Wert.

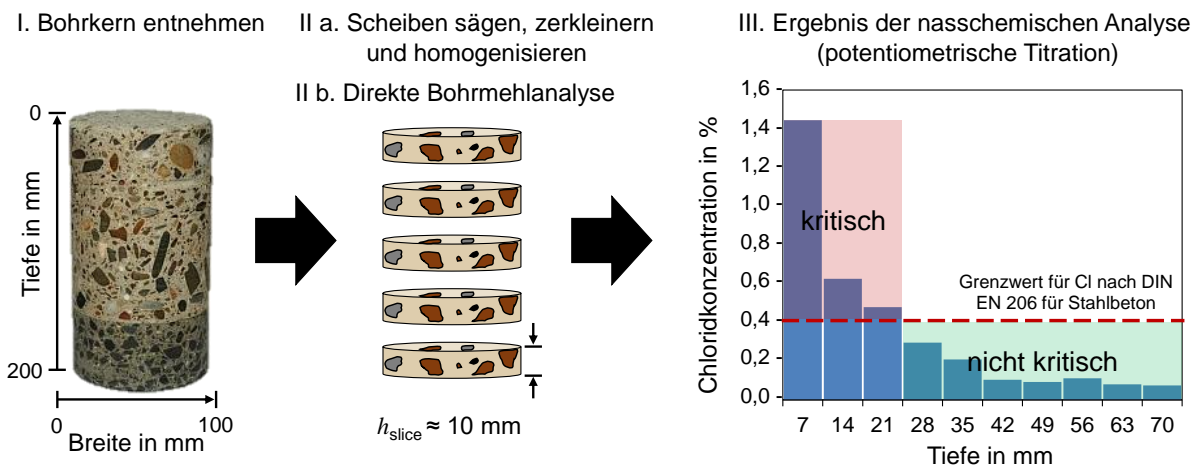


Abb. 2.20: Foto eines gezogenen Bohrkerns (links) für die Bestimmung der Gesamtchloridkonzentration in der Tiefe. Schematische Darstellung der gesägten Bohrkernscheiben (Mitte) und Ergebnis einer Bohrmehlanalyse (rechts).

Das Verfahren der potentiometrischen Titration zur Bestimmung der Chloridkonzentration erlaubt nach Heft 401 des DAfStb (siehe Richtlinie R1) eine präzise Quantifizierung des Gesamtchloridgehalts mit einer relativen Messunsicherheit von bis zu 10 %. Die Analysewerte beziehen sich dabei auf das bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknete Bohrmehl (Darr-Trocknung). Für eine genaue Umrechnung des Chloridgehalts muss der Zementgehalt bekannt sein. Da der Zementgehalt in der Praxis häufig nicht bekannt ist und nur mit hohem analytischem Aufwand bestimmbar ist, werden Schätzwerte für die Umrechnung verwendet. Der entscheidende Nachteil dieser Methode liegt in der Probenentnahme und -präparation. Durch das Zerkleinern und Homogenisieren bewirkt die Gesteinskörnung des Betons eine Verdünnung der Chloridkonzentration bezogen auf den Zement und führt somit zu einer Verfälschung des Ergebnisses. Des Weiteren wird der nach der Trocknung restlich gebundene Wasseranteil, der mit bis zu ca. 20 % Wasser im Zementanteil vorliegt, bei der Analyse nicht berücksichtigt. Ein 2-stufiger Ringversuch im Jahr 2000 hat gezeigt, dass die Chloridbestimmung im Beton mit etablierten Verfahren wie der Titration bei niedrigen Konzentrationen ($c_{Cl} < 0,4 \text{ %/Zement}$) zu teilweise hohen Vergleichsstandardabweichungen mit bis zu 18 % führte [111]. Weitere Verfahren für die Chloridbestimmung im Beton wie z.B. die Nahinfrarotspektroskopie [12, 126] oder die LA-ICP-MS [26, 192] werden an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Eine etablierte Methode für die quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe ist die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Bei diesem Verfahren wird eine Probe über Mikrowellenaufschluss in eine Lösung überführt [125]. Das gelöste Probenmaterial wird anschließend mittels eines Gasstroms durch einen Zerstäuber in das induktiv-gekoppelte Plasma geleitet, wo es aufgrund der hohen Temperaturen atomisiert bzw. ionisiert wird. Wie bei dem LIBS-Verfahren wird die emittierte Strahlung, durch ein geeignetes Spektrometer, wellenlängenselektiv detektiert und analysiert. Die gezielte und regulierte Verdampfung des gelösten Probenmaterials ermöglicht eine hohe Nachweisempfindlichkeit für viele Elemente [13]. Aus diesem Grund wird die chemische Zusammensetzung, der in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsmaterialien, mit der ICP-OES bestimmt. Einige Elemente wie z.B. Chlor lassen sich allerdings nur durch einen geeigneten experimentellen Aufbau hinreichend genau quantifizieren, da die für die Analytik verwendeten Emissionslinien im tiefen ultravioletten oder nahinfraroten Spektralbereich liegen. Aus diesem Grund eignet sich dieses Verfahren nur bedingt für die Bestimmung der Chloridkonzentration im Beton. Daher wird die Bestimmung der Chloridkonzentration an den Proben in dieser Arbeit mittels der potentiometrischen Titration durchgeführt.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine weit verbreitete Methode zur qualitativen und semi-quantitativen Elementanalyse (siehe Normen N24 und N25). Es wird ein polychromatischer Röntgenstrahl verwendet, der eine zerstörungsfreie Anregung der Probe ermöglicht. Das Prinzip beruht auf der Anregung von Elektronen in den inneren Atomschalen. Durch den Übergang eines angeregten Elektrons in ein niedrigeres Energieniveau wird spezifische Fluoreszenzstrahlung emittiert. Diese elementspezifische Strahlung wird mit einem Detektor aufgenommen. In der Regel ist mit diesem Verfahren eine Detektion aller Elemente mit einer Ordnungszahl Z größer als 5 (Bor) möglich. Ähnlich wie bei dem LIBS-Verfahren, kann die spektrale Intensität der Emissionslinien, durch die Verwendung von Referenzproben, in quantitative Elementkonzentrationen überführt werden [177]. Die RFA ermöglicht die Messung an Betonproben, allerdings werden die niedrigsten Nachweisgren-

zen nur mit feingemahlenen und homogenisierten Pulvern erreicht [81, 122, 161, 216]. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit eines Vakuums für die RFA-Messungen. Zur Einschätzung der Vergleichbarkeit ist der mögliche Einfluss der Korngröße berücksichtigt worden [146, 160]. Da das Vorgehen für eine quantitative Analyse ähnlich ist wie bei dem LIBS-Verfahren, eignet sich die RFA als ein Verfahren zur Verifizierung der LIBS-Ergebnisse.

Laserbeugung für Partikelgrößenbestimmung

Zur Untersuchung des Korngrößeneinflusses auf die LIBS-Messungen werden Proben mit verschiedenen Korngrößen hergestellt. Dazu wurden zuvor die Korngrößen bzw. die Korngrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien mit Hilfe einer lasergranulometrischer Messungen analysiert [116, 194]. Bei diesem Verfahren werden in der Regel trockene Pulver oder in Flüssigkeit gelöste Partikel orthogonal zur Laserstrahlung transportiert. Das durch die Partikel gestreute Laserlicht wird als Beugungsmuster detektiert. Die Beugungsringe ändern sich in Abhängigkeit der Partikelgröße. Die Auswertung der Beugungsmuster erfolgt unter Berücksichtigung verschiedener Streutheorien (Fraunhofer-Beugung und Mie-Theorie), wodurch die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden kann. Bei ausreichend großen Partikeln erfolgt die Messung zuverlässig und reproduzierbar. Bei Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ besteht allerdings die Gefahr der Agglomerationsbildung. Für die Analyse der Partikelgröße stehen internationale Normen zur Verfügung (siehe Normen N26 und N27).

Reflexions- und Transmissionsmessung

Für die Bestimmung der materialspezifischen Absorption von elektromagnetischer Strahlung werden die Anteile der Reflexion und der Transmission experimentell ermittelt. Über die grundlegende Beziehung zwischen Reflexion, Transmission und Absorption ($R + T + A = 1$) wird die spezifische Absorption, unter Vernachlässigung von Streuung, abgeschätzt. Die Messungen werden mit einem Spektralphotometer durchgeführt, welcher die wellenlängenabhängige Reflexion und Transmission über einen breiten Spektralbereich misst. Dabei wird das Messgerät mit einem Weißstandard (hier BaSO_4) mit einer nominalen Reflexion von $R_{\text{nominal}} = 60\%$ kalibriert. Für die Messung wird polychromatisches Licht durch schmalbandige Filter wellenlängenselektiv in monochromatisches Licht zerlegt und entsprechen des gewählten Spektralbereichs schrittweise abgetastet. Das reflektierte bzw. transmittierte

Licht wird in einer Integrationskugel¹² gesammelt. Um die jeweiligen Anteile von Reflexion und Transmission ermitteln zu können, werden die homogenisierten Pulver in eine kreisrunde Halterung mit einer Probendicke von 100 µm gegeben. Die Messungen sind über einen Wellenlängenbereich von 250 nm bis 1500 nm durchgeführt worden. Die unterschiedlichen Korngrößen der Ausgangsmaterialien führen zu einem unterschiedlichen Schichtaufbau im Probenhalter. Diese Variation kann bei unzureichender Dicke z.B. im Fall einer großen Korngröße zu hohen Messunsicherheiten führen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit sind Mehrfachmessungen vorgenommen worden. Die mittlere Abweichung der Einzelmessungen gegenüber der mittleren gemessenen Reflexion über den genannten Wellenlängenbereich liegt unter 5 % (siehe Normen N28 und N29).

Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse

Zur detaillierten Analyse der laserinduzierten Ablationskrater sind hochauflösende Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskopie (REM) erstellt worden. Um die einzelnen Bestandteile der heterogenen Stoffgemische sicher identifizieren zu können, wurden parallel zu den REM-Aufnahmen vereinzelt die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Für die Aufnahmen sind die Proben mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft und in ein Vakuum evakuiert worden, damit es zu einer Interaktion des Elektronenstrahls mit der Probe kommen kann. Durch eine semi-quantitative Analyse mit EDX werden die einzelnen Feststoffphasen der verwendeten Proben zugeordnet, um Fehlinterpretationen zu vermeiden [178].

¹²Eine Integrationskugel (auch Ulbricht-Kugel genannt) ist ein optisches Bauelement und besteht aus einer Kugel, die im Inneren mit einem stark diffus reflektierenden Material beschichtet ist.

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungen

3.1 Überblick über das Versuchsprogramm

Der experimentelle Teil dieser Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte; die Materialcharakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe, die Probenherstellung und die Untersuchungen zum materialabhängigen Laserablationsverhalten (siehe Abbildung 3.1).

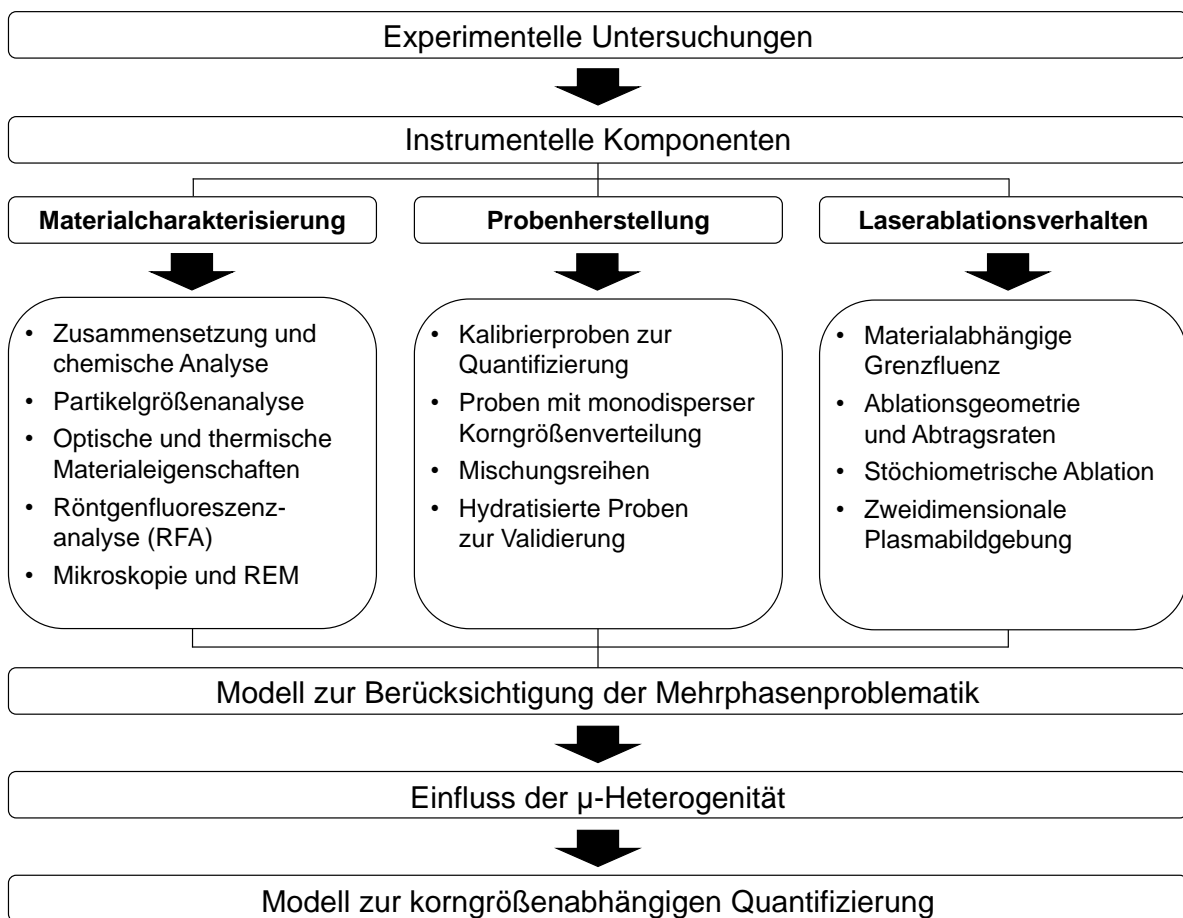


Abb. 3.1: Übersicht der durchgeführten experimentellen Untersuchungen sowie die daraus resultierenden theoretischen Überlegungen.

Es werden drei verschiedene Experimente vorgestellt. Im ersten Schritt erfolgt eine Auflistung der verwendeten instrumentellen Komponenten sowie eine Beschreibung der unterschiedlichen experimentellen Aufbauten (siehe Abschnitt 3.2). Für die LIBS-Messungen ergeben sich, aufgrund der Möglichkeit zur zweidimensionalen Messung, unterschiedliche Messstrategien. Diese werden ausführlich erläutert und eventuelle Unterschiede sowie Vor- und Nachteile für die Ergebnisbewertung diskutiert. Um den Einfluss der jeweiligen Materialeigenschaft auf die spätere Quantifizierung der LIBS-Ergebnisse besser einschätzen zu können, ist eine genaue Kenntnis der chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe eine notwendige Voraussetzung. Eine Charakterisierung der Ausgangsmaterialien erfolgt durch die Verwendung optischer, chemischer und physikalischer Messverfahren (Abschnitt 3.3). Dabei werden folgende Methoden verwendet: Optische Mikroskopie, ICP-OES und potentiometrische Titration (PT), Laserbeugung (LDA) und UV/VIS Spektralphotometer sowie Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM, EDX). Mit den charakterisierten Materialien werden, je nach Fragestellung, unterschiedliche Probensets hergestellt und dokumentiert (siehe Abschnitt 3.3.4), bevor diese dann mittels der laserinduzierten Plasmaspektroskopie analysiert werden. Durch die Auswahl geeigneter Spektrallinien und unter Berücksichtigung von möglichen nichtlinearen Effekten (siehe Abschnitte 2.1.3 und 2.2.2) werden die Spektren entsprechend Abschnitt 2.3 ausgewertet. Die Laser-Material-Wechselwirkung wird für die verschiedenen Phasenbestandteile von Beton zunächst an den homogenen Ausgangsmaterialien Quarzsand und Zement bestimmt. Danach erfolgen Untersuchungen an den entsprechenden heterogenen Mischungen (siehe Abschnitt 4.4). Abschließend wird der Einfluss verschiedener Materialkennwerte auf die quantitative Elementanalyse von LIBS an Beton untersucht (siehe Abschnitt 4.6). Im Fokus steht dabei der Einfluss der Korngröße der Gesteinskörnung auf das spektrale Emissionsverhalten in der Anwendung von LIBS. Basierend auf den experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wird ein Modell zur Berücksichtigung der Mehrphasenproblematik von Beton im Kontext der LIBS-Messung erarbeitet. Durch die Berücksichtigung der verschiedenen Festphasen im Beton ist es möglich, eine selektive Quantifizierung schädigender Substanzen, bezogen auf die Bindemittelmatrix, durchzuführen.

3.2 Instrumentelle Komponenten

Die verwendeten LIBS-Systeme bestehen im Wesentlichen aus drei Komponenten: Einem Laser zur Anregung, einem Spektrometer und einem Detektor. Zur Plasmaerzeugung wird ein mit Blitzlampen- oder Dioden-gepumpter Festkörperlaser (Nd:YAG und NdCr:YAG) verwendet. Zum Einsatz kommen in dieser Arbeit nur Lasersysteme, die eine fundamentale Wellenlänge λ_L von 1064 nm aufweisen. Die weiteren Kennwerte variieren je nach System, wodurch sich folgende Arbeitsbereiche ergeben: Pulsenergien E_p von 3 mJ bis 600 mJ, Pulswiederholraten f_{rep} von 1 Hz bis 100 Hz und Pulslängen τ_p von 1,5 ns bis 8 ns. Für die Abbildung der vom Plasma emittierten Strahlung in den Detektor stehen verschiedene Lichtwellenleiter (LWL) mit einem Kerndurchmesser von 100 μm bis 600 μm zur Verfügung. Zur Detektion der Plasmastrahlung werden Czerny-Turner und Echelle-Spektrometer verwendet. Eine Tabelle mit allen relevanten Kennwerten der verwendeten instrumentellen Komponenten befindet sich im Anhang (siehe Tabelle 5.5). Des Weiteren befindet sich im Anhang, neben den instrumentellen Komponenten, eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Spektrallinien (siehe Tabelle 5.3). In dieser Tabelle sind neben den elementspezifischen Wellenlängen auch wichtige Kennwerte wie die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ij} , die statistischen Gewichte g_{ij} , die Energieniveaus E_{ij} und die Oszillatorstärke f_{ij} zu finden. Diese spezifischen Kennwerte sind für die Bestimmung der Plasmatemperatur und der Elektronendichte verwendet worden.

3.2.1 Aufbau für die LIBS-Messung

Für die nachfolgenden LIBS-Untersuchungen stehen verschiedene Komponenten zur Verfügung. Die meisten Messungen werden mit dem in Abbildung 3.2 dargestellten System durchgeführt. Dabei erzeugt ein passiv gütegeschalteter 3 mJ Laser mit einer Pulslänge von 1,5 ns ein Plasma auf der Probenoberfläche. Für die Detektion der emittierten Strahlung des Plasmas werden unterschiedliche CCD-Sensoren verwendet, die lediglich ein zeitlich integriertes Signal liefern. Für die zeitaufgelöste Messung werden intensivisierte CCDs (iCCD) und Echelle-Spektrometer mit Mikrokanalplatte¹ eingesetzt. Aufgrund der passiven

¹MCP; engl. microchannel plate

Güteschaltung des Lasers und dem damit verbundenen zeitlichen Jitter² erfolgt die zeitabhängige Detektion mit Hilfe einer Photodiode. Diese greift das Signal des Laserpulses ab und wird als Triggereingang für eine iCCD genutzt. Dadurch wird eine Mindestverzögerung zwischen dem Laserpuls und der Aufnahme der Kamera von ca. 200 ns erreicht worden.

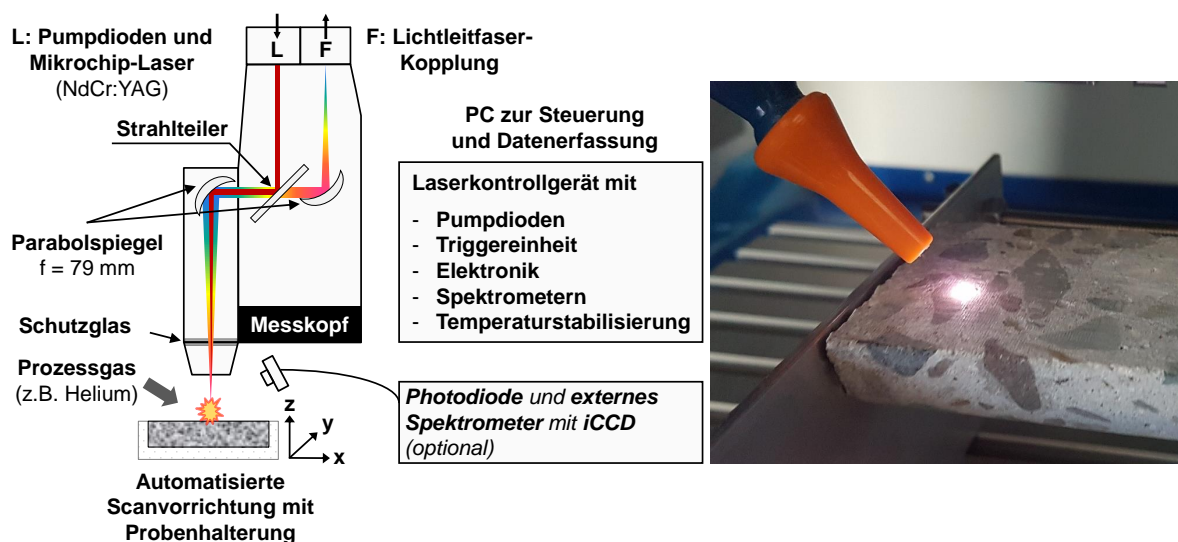


Abb. 3.2: Darstellung vom Messkopf des LIBS-Systems (links) sowie ein Foto des laserinduzierten Plasmas an einer Betonprobe (rechts).

Der für die folgenden LIBS-Messungen relevante Laserspotdurchmesser d_L wird über die Brennweite eines Parabolspiegels definiert. In dem LIBS-System in Abbildung 3.2 beträgt die Brennweite $f = 79 \text{ mm}$, wodurch ein Laserspotdurchmesser im Fokus von ca. $100 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ erzielt wird. Eine genaue geometrische Betrachtung des Spots und des daraus resultierenden Ablationskraters wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben. Zur Erzeugung der laserinduzierten Plasmen werden ns-Laserpulse verwendet, die eine Intensität von $I_{\text{max}} \geq 39 \text{ GW/cm}^2$ im Fokus aufweisen. Über einen Lichtwellenleiter mit einem Kerndurchmesser zwischen $100 \mu\text{m}$ und $600 \mu\text{m}$ wird die emittierte Strahlung des Plasmas in ein Spektrometer geführt. Für die wellenlängenabhängige Detektion des Lichts stehen Czerny-Turner- und Echelle-Spektrometer in Kombination mit verschiedenen CCDs und einer iCCD Kamera zur Verfügung. Alle LIBS-Messungen in dieser Arbeit finden unter Verwendung von Helium als Prozessgas statt [62]. Für die simultane Verwendung von mehreren Spek-

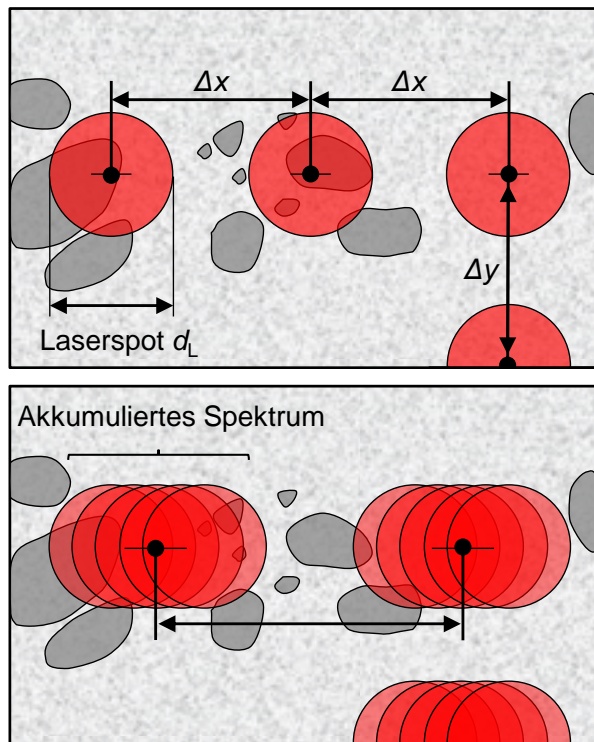
²Passiv gütegeschaltete Laser verfügen, aufgrund der Resonatordynamik und des statistischen Charakters der Pulserzeugung, über eine zeitliche Variation zwischen den Pulsen (Zeitjitter). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Lasers beträgt der Jitter ca. $1 \mu\text{s}$.

trometern werden Y-Fasern verwendet, die eine 1:1 Aufteilung der emittierten Strahlung vornehmen und entsprechend in die Spektrometer führen. Der Einsatz von Helium hat zwei entscheidende Vorteile für die Detektion von Chlor [10, 219]. Zum einen werden überlagerte Spektrallinien von Stickstoff aus der Luftatmosphäre unterdrückt, zum anderen wird der Energieeintrag in das Material durch die höhere Wärmeleitfähigkeit und geringere Dichte im Vergleich zu Luft begünstigt [10, 201]. Die für die experimentelle Durchführung notwendigen Optimierungen der Aufbauten, wie z.B. die Bestimmung der optimalen Fokusslage, die Durchflussrate für Helium und die Bestimmung der Pulsenergie des Lasers, erfolgten stets vor den LIBS-Messungen. Messergebnisse und Messunsicherheiten werden hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit überprüft und bei der Ergebnisdarstellung stets mit angegeben.

Messstrategien und Versuchsdurchführung

Bei den durchgeführten LIBS-Messungen werden unterschiedliche Messstrategien verfolgt, damit verschiedene Effekte genauer untersucht werden können. Dabei wird durch einen automatisierten Scanner ein 2D-Messraster abgefahren, um zweidimensionale Elementinformationen der Probenoberfläche zu erhalten. Die 2D-Messung dient der Berücksichtigung der Heterogenität des Werkstoffes Beton. Folgend werden zwei Arten des Messrasters der LIBS-Messung beschrieben. Messstrategie 1 beschreibt dabei eine Punkt-für-Punkt Messung, bei der die einzelnen Messpunkte räumlich separiert aufgenommen werden. Jeder Messpunkt stellt somit einen Teil der unbehandelten Probenoberfläche dar. Durch die Aufnahme mehrerer Plasmaereignisse an einer Messposition können zusätzliche Informationen über Oberflächenverunreinigungen gewonnen und Schichtmessungen durchgeführt werden. Durch das punktweise Anfahren ist diese Art der Messung langsamer, da die Achsen des Scanners stets eine alternierende Beschleunigungs- und Abbremsphase ausführen. Messstrategie 2 hingegen verfolgt eine kontinuierliche Linienmessung, bei der mehrere Messpunkte während des Verfahrens des Scanners aufgenommen werden. Das Messraster kann so gewählt werden, dass sich einzelne Punkte überlappen. Diese Art der Messung ist vor allem bei größeren Betonproben von Vorteil, da diese weniger zeitintensiv ist als die Punkt-für-Punkt Messung. Durch die Anpassung der Integrationszeit des Detektors sowie der Verfahrensgeschwindigkeit der Achsen ist es möglich, mehrere Plasmaereignisse zu akkumulieren und dadurch die Signalintensität zu erhöhen. Dies ist besonders für die De-

tektion von schwer nachweisbaren Elementen wie z.B. Chlor und Schwefel erforderlich. Im Anschluss an die jeweilige Messung kann durch Auswertung der Spektren eine element-spezifische Intensitätsverteilung orts aufgelöst dargestellt werden.



Messstrategie 1:

- Punkt-für-Punkt Messung
- Getrennte Messpunkte ($\Delta x \geq d_L$)
- Mehrere Messpunkte pro Position
 1. Hohe räumliche Auflösung
 2. Schichtmessungen (Tiefeninformation)
 3. Oberflächeneffekte

Messstrategie 2:

- Kontinuierliche Linienmessung
- Überlappende Messpunkte während der Messung (Akkumulationen)
- Schnelle Messung und hohe Signalintensitäten

Abb. 3.3: Darstellung der verschiedenen Messstrategien für die zweidimensionale LIBS-Messung mit Einzelpunktmessung (oben) und kontinuierlicher Messung (unten).

Die Messgeschwindigkeit wird durch das Messraster, die Punktabstände und die Anzahl an Akkumulationen bestimmt. Durch die unterschiedliche Bewegungsgeschwindigkeit während der Messungen sind daher die Messunsicherheiten, aufgrund der überlappenden Messpunkte, zu berücksichtigen [37].

3.2.2 Aufbau zur Bestimmung der Grenzfluenz

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erläutert, beschreibt die materialspezifische Grenzfluenz eine entscheidende Größe für den Laserablationsprozess. Verschiedene Materialien benötigen aufgrund ihrer jeweiligen Stoffeigenschaft wie z.B. der spezifischen Wärmekapazität oder ihrer Temperaturleitfähigkeit eine unterschiedlich hohe Energiedichte, bevor ein Materialabtrag stattfinden kann. Trifft elektromagnetische Strahlung mit ausreichend Energie auf eine Probenoberfläche, führt dies zu einem Temperaturanstieg in der obersten Schicht;

der Wärmeeinflusszone. Die zugeführte Energie kann nur entsprechend der thermischen Materialeigenschaften abtransportiert werden. Bei der Verwendung von gepulster Laserstrahlung treten im Fokus hohe Intensitäten (I_{\max}) auf, wodurch die thermische Energie nicht im gleichen Maße abtransportiert werden kann wie sie eingetragen wird. Wird der materialspezifische Schmelzpunkt erreicht, kommt es zur Phasenumwandlung. Bei diesem Vorgang finden lediglich thermische Wechselwirkungen statt und es erfolgt nur eine geringe bis keine Aussendung elementspezifischer Strahlung. Neben dem Erwärmen und Schmelzen tritt nach Überschreiten der Ablationsschwelle (I_{thr}) ein Verdampfen des Materials ein. Die erforderliche Verdampfungsenthalpie wird durch den Einsatz gepulster Laserstrahlung in der Regel schnell erreicht und Probenmaterial wird von der Probenoberfläche gelöst. Bei diesem Schritt wird das verdampfte Material ionisiert und dissoziiert, wodurch letztendlich elementspezifische Strahlung infolge von An- und Abregung emittiert wird. Die benötigte Energie wird über die Grenzfluenz F_{th} definiert und beschreibt die materialabhängige Energiedichte die erforderlich ist, um eine Verdampfung zu erzielen. Mittels der folgenden Gleichung wird die benötigte Grenzfluenz aus den thermischen Materialeigenschaften abgeschätzt

$$F_{\text{th}} \cong \frac{\Delta H_{\text{S}} \rho}{(1 - R) \alpha M} \quad [\text{J/m}^2] . \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt ΔH_{S} ($\Delta H_{\text{S}} = \Delta H_{\text{T}} + \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$) die Gesamtenthalpie des Systems, ρ die Materialdichte, α den Absorptionskoeffizienten, R die Reflektivität und M die molare Masse. Da die Grenzfluenz nicht direkt experimentell ermittelt werden kann und oben genannte Kennwerte nicht für alle Materialien zugänglich sind, wird die nachstehende Relation verwendet, um eine experimentelle Abschätzung der Grenzfluenz zu geben

$$F_{\text{th}} = \frac{E}{A} = \frac{2E_{\text{P}}}{\pi x_0 y_0} \quad [\text{J/m}^2] . \quad (3.2)$$

Hier wird die Pulsenergie des Lasers E_{P} auf die Fläche des erzeugten Ablationskraters A_{abl} bezogen. Beide Parameter können experimentell ermittelt werden. Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der Grenzfluenz ist in folgender Abbildung dargestellt.

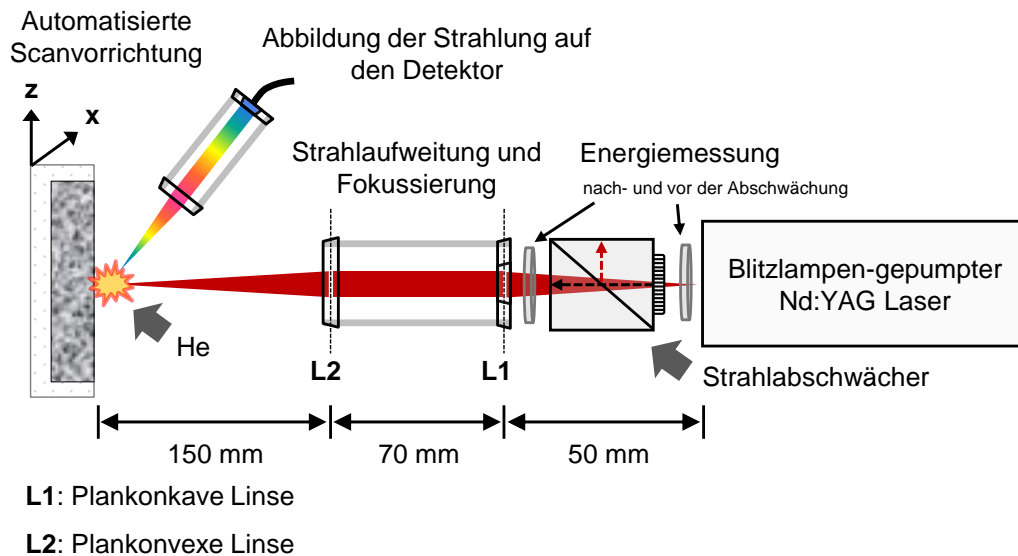


Abb. 3.4: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Grenzfluenz mittels eines Lasers, einem Strahlabschwächer, und einer Fokussieroptik (nicht maßstabsgetreu).

Durch einen Strahlabschwächer (engl.: Beam Attenuator) der Firma Thorlabs wird die stufenlose Variation der auftreffenden Laserstrahlung ermöglicht. Dazu wird durch Drehen einer Verzögerungsplatte³ die Polarisierung und die Phase der Strahlung geändert, sodass nur ein bestimmter Teil der Laserstrahlung durchgelassen wird. Die Pulsenergie des Lasers wird an definierten Winkelpositionen in 5°-Schritten des Strahlabschwächers über ein Energiemessgerät gemessen (siehe Abbildung 3.4). Die Flanken des Strahlabschwächers umfassen jeweils ein Winkelintervall von 90°, wodurch vier Maxima zu erkennen sind. Eine Flanke mit möglichst linearem Anstieg wird anschließend in 0,5°-Schritten fein abgetastet, sodass ein linearer Arbeitsbereich für die Bestimmung der Pulsenergie zwischen ca. 2 mJ und 21 mJ festgelegt werden kann. Mit einem Spektrometer erfolgt die Abbildung des Plasmas im Fokus des Lasers. Sobald die materialspezifische Grenzfluenz überschritten wird, lässt sich elementspezifische Strahlung mit einem Spektrometer erfassen. Der entstandene Ablationskrater wird mit einem Mikroskop vermessen und die Ermittlung der Grenzfluenz erfolgt mit Hilfe von Gleichung 3.2.

³Die Verzögerungsplatte (engl. $\lambda/2$ waveplate) ist ein optisches Bauteil, welches in der Regel aus einem doppelbrechenden Kristall mit definierter Dicke und Ausrichtung besteht und die Polarisierung und Phase von elektromagnetischer Strahlung beeinflussen kann.

3.2.3 Aufbau zur Plasmabildgebung

Zur Untersuchung der zeit- und ortsabhängigen Expansion der laserinduzierten Plasmen wird ein Aufbau für die Plasmabildgebung, wie er in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist, verwendet. Durch die optionale Anwendung von Bandpassfiltern oder einem weiteren Laser werden spezielle Eigenschaften der Plasmen wie z.B. die Ausbreitung der Schockwelle untersucht. Die Plasmaerzeugung erfolgt mittels einem hochenergetischen und Blitzlampen-gepumpten Nd:YAG Laser ($E_P \approx 200 \text{ mJ}$). Dafür ist eine Linse mit einer Brennweite von $f = 100 \text{ mm}$ verwendet worden, um den Laser auf die Probenoberfläche fokussieren zu können. Durch eine geeignete Optik wird eine Abbildung der emittierten Strahlung auf den Detektor erreicht. Die zeitliche Steuerung und Synchronisation zwischen Laseranregung und Strahlungsdetektion erfolgt mithilfe eines Pulsgenerators.

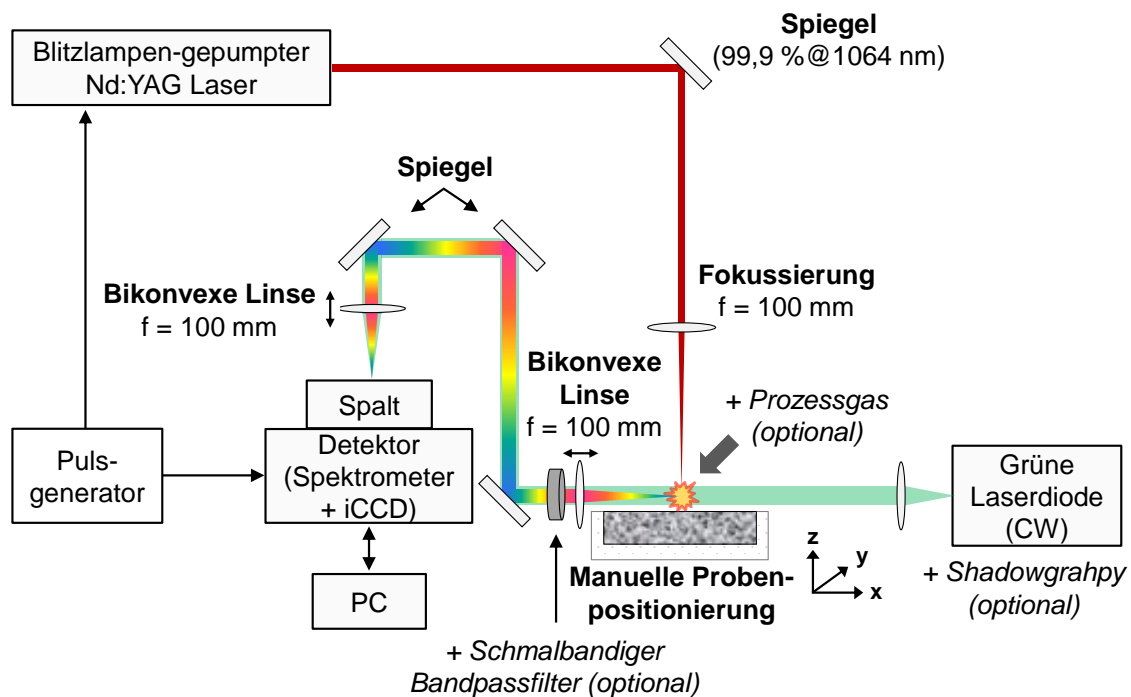


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau zur zeitaufgelösten Bildgebung laserinduzierter Plasmen.

Mit diesem Aufbau ist es möglich die laserinduzierten Plasmen zeit- und ortsaufgelöst zu untersuchen. Dazu kommt es zur Anwendung von drei unterschiedlichen Messkonfigurationen: die zweidimensionale Bildgebung des Plasmas sowie die Detektion der räumlichen Ausbreitung der Spektrallinien und die Messung der Schockwelle. Die Messkonfiguration für die Detektion der Schockwelle erfolgt zusätzlich mit Hilfe eines Neutraldichtefilters zur

Abschwächung der Plasmastrahlung und einem weiteren Laser. Diese Art der Messung wird als Shadowgraphy⁴ bezeichnet. Die drei Messkonfigurationen werden im Folgenden Abschnitt erläutert.

Zweidimensionale Bildgebung des laserinduzierten Plasmas

Die zweidimensionale Bildgebung eines Plasmas erfolgt durch eine Abbildung der Strahlungsemission auf den Detektor. Dabei ist der Eintrittsspalt der Kamera vollständig geöffnet und die Strahlung wird durch eine geeignete Optik auf den CCD-Chip abgebildet. Durch die Aufnahme eines bekannten Objektes mit definierter Größe erfolgt die Skalierung der Abbildung auf den CCD-Sensor. Dazu wird, wie in Abbildung 3.6 zu sehen, eine Schraube mit einer Länge von ca. 12 mm und einer Windungszahl von 500 μm /Windung verwendet. Diese wird im Brennpunkt des Lasers platziert und mit einer breitbandigen Weißlichtquelle angeleuchtet. Die Detektion der Reflexionen an der Schraube erfolgt mit einer langen Belichtungszeit der Kamera. Eine Umrechnung von Pixel in Millimeter ist dann über die Einbeziehung der Abstände der Windungen möglich. Dabei entsprechen im Mittel 43 Pixel (px.) = 1 mm mit einer Unsicherheit von 2 px = 0,05 mm.

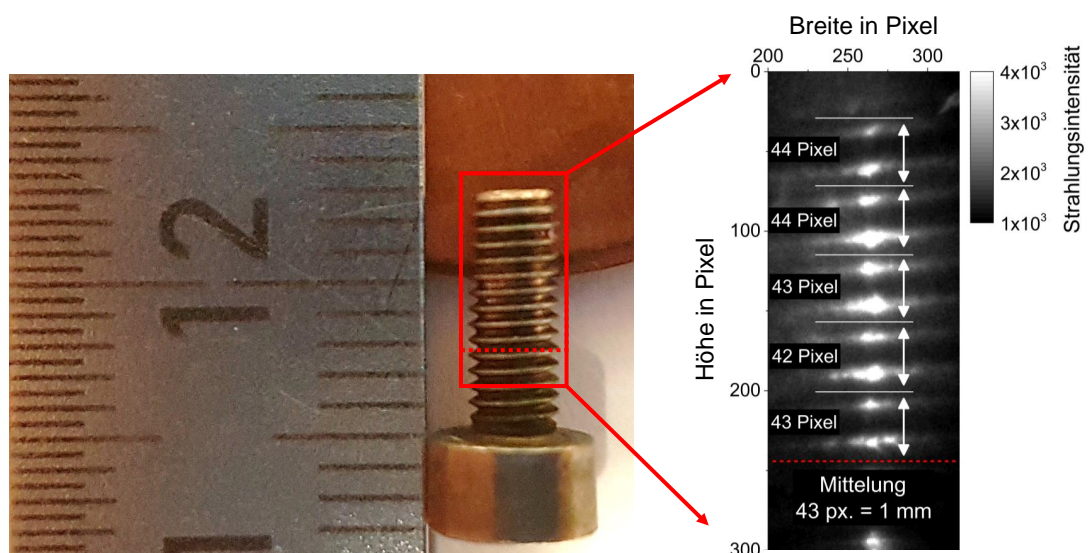


Abb. 3.6: Aufgenommenes Bild der reflektierten Strahlung an der Schraube zur Kalibrierung des CCD-Chips von Pixel in Millimeter.

⁴Schattenabbildung; engl. Shadowgraphy

Nach der Detektorkalibrierung steht ein Sichtfeld⁵ von 12 mm x 12 mm zur Verfügung, anhand dessen die geometrische Ausdehnung des Plasmas in Abhängigkeit der Expansion untersucht werden kann. Die Strahlungsemission der Plasmaereignisse kann dann zweidimensional aufgenommen werden (siehe links in Abbildung 3.7).

Wellenlängendispersive Bildgebung des laserinduzierten Plasmas

Bei der wellenlängendispersiven Bildgebung wird das laserinduzierte Plasma mittig auf dem Eintrittsspalt des Spektrometers. Bei einer Einstellung der nullten Beugungsordnung erfolgt auf dem Detektor die zweidimensionale Abbildung des laserinduzierten Plasmas (siehe links in Abbildung 3.7).

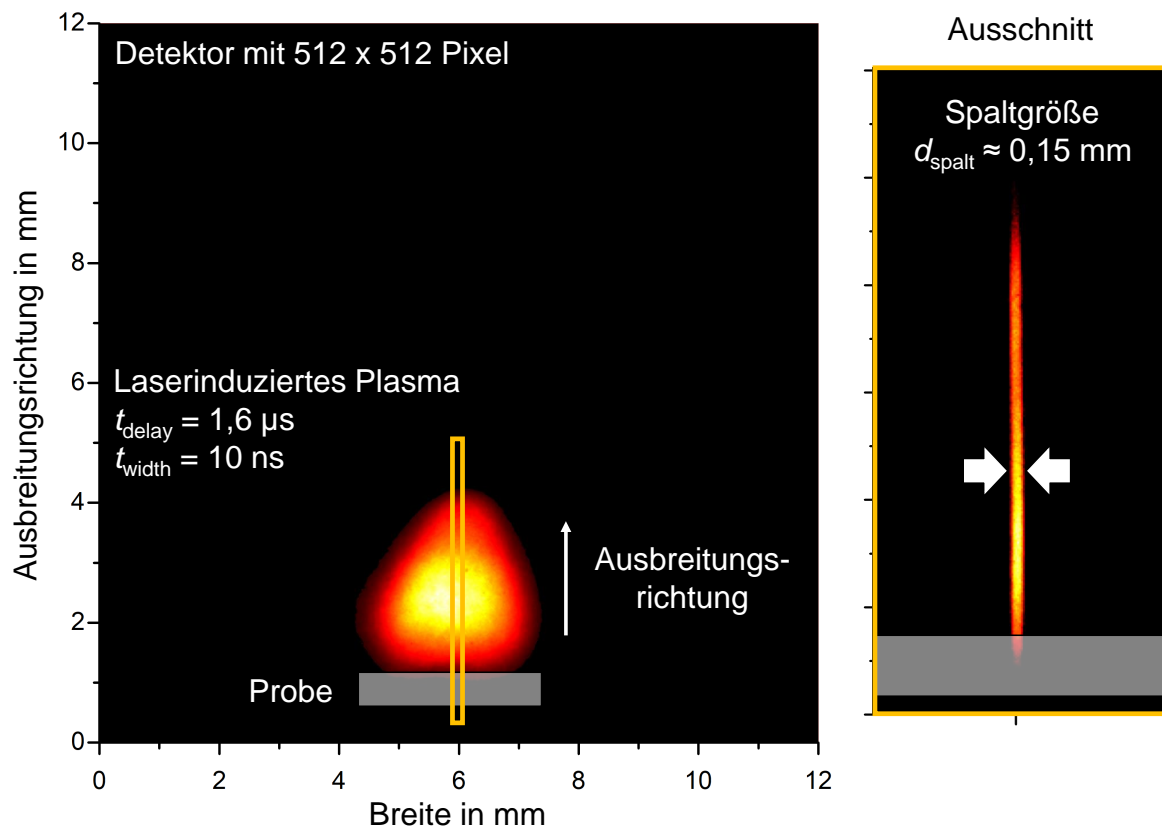


Abb. 3.7: Zweidimensionale Bildgebung eines laserinduzierten Plasmas mit offenem Spalt zur vollständigen Abbildung des Plasmas auf der CCD (links) und Abbildung eines vertikalen Streifens auf der CCD bei einer Spaltgröße von 0,15 mm (rechts).

Nach Ausrichtung und Zentrierung des zweidimensionalen Bildes, erfolgt eine Schließung des Spalts bis auf 150 μm , um einen vertikalen Streifen entlang der Ausbreitungsachse

⁵FOV; engl. Field of View

des Plasmas auf dem Detektor abbilden zu können. Das Prinzip ist in Abbildung 3.7 dargestellt und zeigt die zweidimensionale Abbildung eines Plasmaereignisses vor und nach dem Schließen des Eintrittsspalts. Die Breite des Eintrittsspalts wird, nach einer Kalibrierung des CCD-Sensors wie in Abbildung 3.6 gezeigt, ermittelt und beträgt $d_{\text{spalt}} \approx 0,15 \text{ mm}$. Nach der zentrierten Ausrichtung des Plasmas auf dem Detektor erfolgt eine Drehung des Gitters (1800 L/mm) im Spektrometer, um die Strahlung des zuvor ausgeleuchteten vertikalen Streifens des Plasmas wellenlängendispersiv im Spektralbereich zwischen 250 nm und 700 nm detektieren zu können. Folgende Abbildung zeigt die orts- und wellenlängenabhängige Messung der Elementverteilung von Magnesium (Mg I und Mg II), Silizium (Si I und Si II) und Calcium (Ca I und Ca II) für eine Verzögerungszeit von $t_{\text{Delay}} = 200 \text{ ns}$ und einer Belichtungszeit von $t_{\text{Gate}} = 50 \text{ ns}$. Um die, für diese Arbeit relevanten Elemente, Calcium, Silizium und Magnesium detektieren zu können, werden nacheinander drei verschiedene Spektralbereiche für die Messung verwendet. Die Ergebnisdarstellung erfolgt anschließend wie in Abbildung 3.8. Für die Angabe einer statistisch abgesicherten Aussage über die Elementverteilung, erfolgen für jeden Zeitschritt und jeden Spektralbereich 15 Aufnahmen, die anschließend gemittelt werden. In Abbildung 3.8 ist die mittlere Verteilung der spektralen Intensität von Calcium mit zugehörigen Standardabweichungen über den Querschnitt des Plasmas in Ausbreitungsrichtung (X-Achse) dargestellt. Während den Aufnahmen werden die entsprechenden Proben kontinuierlich durch eine lineare Achse bewegt, um Variationen, verursacht durch die heterogene Probenzusammensetzung, erfassen zu können.

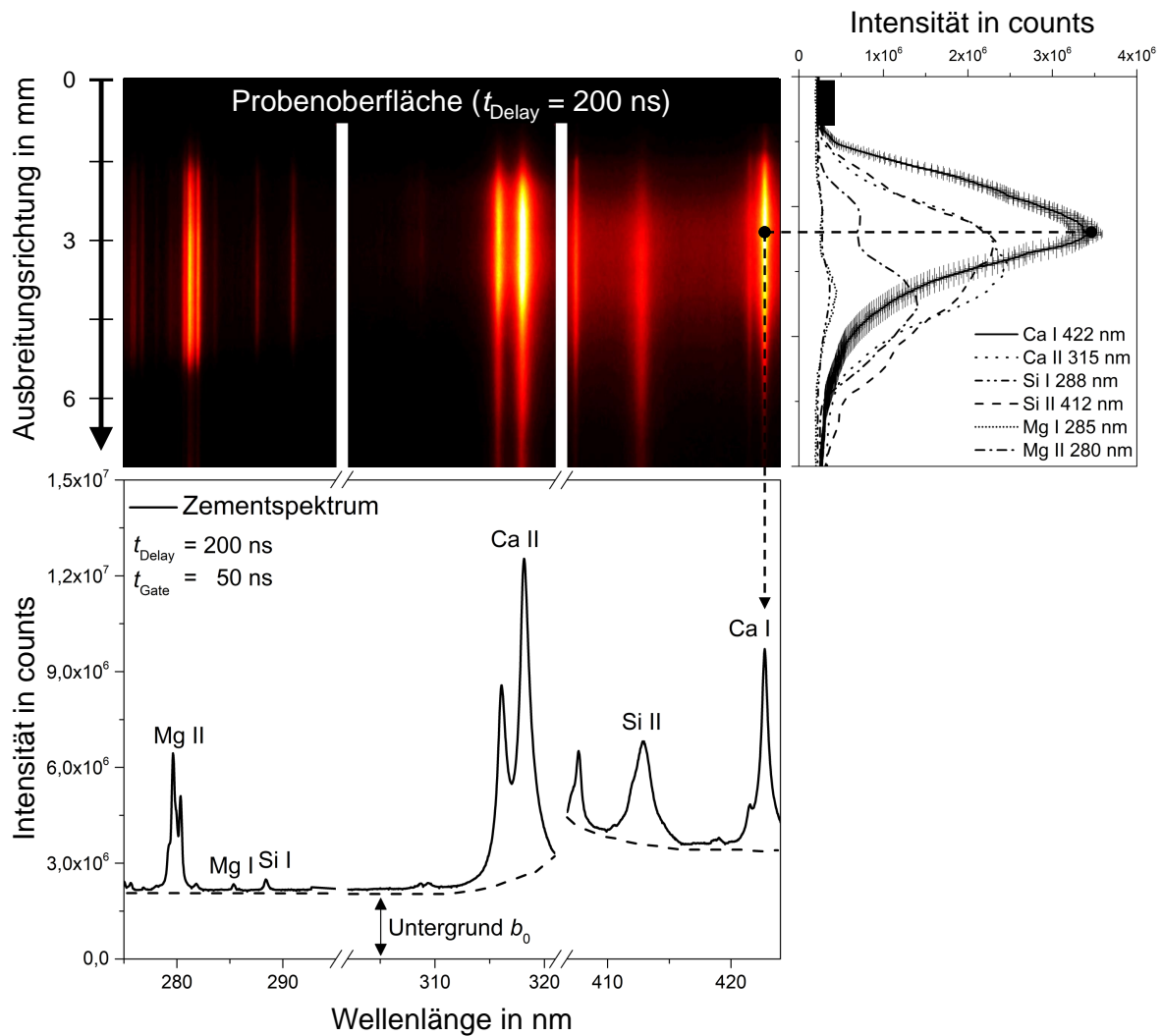


Abb. 3.8: Darstellung der orts- und wellenlängenabhängigen Elementverteilung entlang der Ausbreitungsrichtung des Plasmas (oben) und daraus extrahierte, elementspezifische Profile (oben rechts). Durch vertikales Aufsummieren können aus den Plasmabildern (FVB) die bekannten Spektren ermittelt werden (unten).

Durch Aufsummieren der Intensitäten entlang des CCD-Chips (FVB⁶) werden aus den Plasmabildern die Spektren gewonnen. Ein großer Vorteil dieses Aufbaus ist, dass über die Drehung des Gitters im Spektrometer theoretisch alle Elemente orts- und zeitaufgelöst gemessen werden können. Nachteilig hingegen ist, dass lediglich die räumliche Ausbreitung entlang eines Teilstücks des Plasmas, welches auf dem Spalt abgebildet wird, detektierbar ist. Die Erweiterung auf eine zweidimensionale Detektion der Elementverteilung im Plasma ist möglich, wurde im Zuge dieser Arbeit aber nicht weiter verfolgt [65, 82, 87].

⁶engl. Full Vertical Binning

Experimentelle Aufnahme der Schockwelle durch Shadowgraphy

Für die experimentelle Erfassung der durch das laserinduzierte Plasma erzeugten Schockwelle wird der in Abbildung 3.5 gezeigte Aufbau benutzt. Entscheidend für die Messung der Schockwelle ist die Verwendung eines Neutraldichtefilters und eines weiteren Lasers.

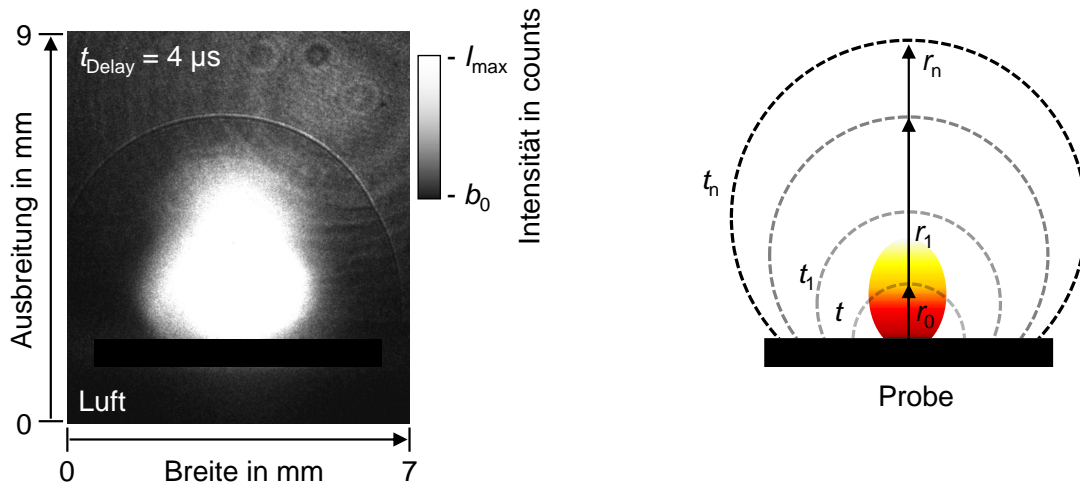


Abb. 3.9: Aufnahme einer laserinduzierten Schockwelle in einem Shadowgram nach einer Verzögerungszeit von $4 \mu\text{s}$ (links) und Skizze einer Schockwelleausbreitung mit den Kennwerten r und t (rechts).

Um den Kontrast der Schockwelle zu erhöhen, wird idealerweise ein gepulster Laser verwendet. Der Neutraldichtefilter bewirkt eine Abschwächung der intensiven Plasmastrahlung und ermöglicht es somit, die Schockwelle sichtbar zu machen. In Abbildung 3.9 ist die Aufnahme einer Schockwelle und eine Skizze dieser mit daraus ableitbaren Kennwerten, wie dem Schockwellenradius (bzw. Durchmesser) r_n und der Verzögerungszeit t_n , zu sehen. Zur Berechnung der Schockwellengeschwindigkeit v_{Schock} wird das Verhältnis zwischen der Änderung des Radius Δr und dem zugehörigen Zeitschritt Δt von zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen gebildet mit

$$v_{\text{Schock}} = \frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{r_n - r_0}{t_n - t_0}. \quad (3.3)$$

Um eine Abschätzung über den Energieeintrag in das Material geben zu können, wird die Schockwelle der Plasmaexpansion durch die Schattenabbildung aufgenommen [25, 51, 93]. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schockwelle ändert sich in Abhängigkeit der

Laser-Material-Wechselwirkung. Über die Sedov-Taylor Gleichung [199] lässt sich, in Zusammenhang mit dem Radius der Schockwelle, die konvertierte Energie der Laserstrahlung in das Material bzw. in die Schockwelle abschätzen mit

$$R = \zeta_0 \left(\frac{E}{\rho_1} \right)^{1/(\beta+2)} t^{2/(\beta+2)}. \quad (3.4)$$

Dabei steht R für den geometrischen Radius der sphärischen Schockwelle, ζ_0 als Normalisierungsfaktor (in der Regel 1), ρ_1 für die Dichte der ungestörten Umgebung der Luft bzw. Helium, t für die Zeit nach der Ausbildung der Schockwelle, E für die konvertierte Energie in die Ausbildung der Schockwelle und β als Koeffizient für die Dimension der Ausbreitung [45, 127, 181]. Im Fall von $\beta = 1$ liegt eine ebene Ausbreitungsfront vor, für $\beta = 2$ eine zylindrische Ausbreitung und für $\beta = 3$ eine kugelsymmetrische Ausbreitung. Für die Gültigkeit der Formel müssen zwei Annahmen gelten; der Laserspotdurchmesser d_L ist kleiner als der Schockwellenradius R und die Pulslänge des Lasers τ_P ist kleiner als die Zeit t . Für eine sphärische Ausbreitung der Schockwelle ($\beta = 3$) reduziert sich Gleichung 3.4 zu

$$R = A^{1/5} \cdot t^{2/5} \quad (3.5)$$

Dabei wird die auf die Dichte bezogene Energie in dem Energiefaktor A zusammengefasst. Aus Gleichung 3.5 lässt sich ableiten, dass für einen definierten Zeitpunkt t der Radius der laserinduzierten Schockwelle proportional zum Energieparameter A ist.

3.3 Materialcharakterisierung der Ausgangsstoffe

Für die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Untersuchungen sind verschiedene Proben hergestellt worden. Die dafür verwendeten Ausgangsmaterialien werden charakterisiert und entsprechend ihrer physikalischen Werkstoffeigenschaften zusammengefasst. Es erfolgt die Charakterisierung der optischen, der thermischen, der chemischen sowie der physikalischen Eigenschaften. Eine Zusammenstellung der chemischen Analysen sind den Tabellen 3.1 und 3.2 zu entnehmen. Eine detaillierte Analyse der Korngrößenverteilung aller verwendeten Materialien ist in Tabelle 3.4 und Abbildung 3.10 dargestellt. Als Ausgangsbasis für die Probenherstellung sind ein Portlandzementklinker (CEM I 42,5 R) sowie Quarzsand mit unterschiedlichen Korngrößen verwendet worden. In Anlehnung an die Norm DIN EN 197-2 ist in Tabelle 3.1 die mittlere chemische Zusammensetzung des Zementes, ermittelt aus fünf Vollanalysen mit der ICP-OES⁷, dargestellt (siehe Norm N3). Die Chloridkonzentration ist im Anschluss über die potentiometrische Titration ermittelt worden. Aus den Mehrfachbestimmungen kann dann eine mittlere Konzentration und eine zugehörige Standardabweichung (StAbw) angegeben werden. Zusätzlich zu der chemischen Analyse ist die Korngröße der Gesteinskörnung sowie die zugehörige Korngrößenverteilung für die Herstellung der Proben von zentraler Bedeutung. Aus diesem Grund ist durch Sieben der Gesteinskörnung mit unterschiedlichen quadratischen Maschenweiten eine monodisperse Korngrößenverteilung erstellt und mittels Laserbeugung LDA⁸ analysiert worden. Die optischen Eigenschaften wie die Reflexion und Transmission der Ausgangsmaterialien werden mit einem Spektralphotometer experimentell bestimmt, bevor aus diesen beiden Werten auf die spektrale Absorption geschlossen werden kann. Im Anschluss an die Charakterisierung der Ausgangsstoffe erfolgt die Vorstellung der, für diese Arbeit, relevanten Proben.

3.3.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien wurde durch die optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und die potentiometrische Titration (PT) bestimmt.

⁷Optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES; engl. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

⁸LDA; engl. Laser diffraction analysis

Dazu wird homogenisiertes Pulver über ein Mikrowellenaufschluss gelöst und in einem induktiv-gekoppelten Plasma ionisiert. Aus der emittierten elementspezifischen Strahlung kann auf die jeweilige Konzentration geschlossen werden. Die mit diesem Verfahren ermittelten quantitativen Werte beziehen sich auf die Gesamtmasse der Einwaage. Für die Angabe von statistisch abgesicherten Referenzwerten sind fünf Vollanalysen durchgeführt worden, um eine mittlere repräsentative Zusammensetzung des verwendeten Zementes CEM I 42,5 R angeben zu können. Eine Quantifizierung der Chloride erfolgt durch die potentiometrische Titration. Bei den verwendeten Gesteinskörnungen (Quarzmehl und Silikastaub) ist auf die Angaben in den Datenblättern der Hersteller zurückgegriffen worden. Die nachfolgende Tabelle zeigt die chemische Zusammensetzung des verwendeten Zementpulvers und der Gesteinskörnung mit minimaler und maximaler Konzentration, mittlerer Konzentration und Standardabweichung.

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Rohmaterialien.

Chemische Zusammensetzung des verwendeten Portlandzements (CEM I 42,5 R)

| Anteil in % | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O | TiO ₂ | Na ₂ O | Cl | Rest |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|-------------------|------|------|
| Max. | 65,50 | 21,64 | 5,18 | 3,53 | 2,37 | 2,38 | 1,12 | 0,26 | 0,34 | 0,10 | - |
| Min. | 64,08 | 19,52 | 4,47 | 2,98 | 2,27 | 1,72 | 0,90 | 0,20 | 0,20 | 0,07 | - |
| Mittelwert | 64,72 | 20,83 | 4,84 | 3,17 | 2,34 | 2,04 | 1,01 | 0,24 | 0,27 | 0,08 | 0,5 |
| StAbw | 0,55 | 0,79 | 0,31 | 0,22 | 0,04 | 0,26 | 0,08 | 0,02 | 0,05 | 0,01 | - |

Chemische Zusammensetzung der verwendeten Quarzmehle

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-------|------|---|------|---|---|------|---|---|------|
| Quarzmehl | - | 99,40 | 0,30 | - | 0,03 | - | - | 0,07 | - | - | 0,20 |
| Silikastaub | - | 99,40 | 0,30 | - | 0,03 | - | - | 0,07 | - | - | 0,20 |
| StAbw | - | 1,50 | 0,10 | - | 0,20 | - | - | 0,04 | - | - | - |

Das LIBS-Verfahren ist eine Methode der Atomemissionsspektroskopie und zeichnet sich durch die Detektion von elementspezifischer Strahlung aus. Aus diesem Grund ist es sinnvoll die chemische Zusammensetzung nicht als Oxide, sondern als atomare Zusammensetzung anzugeben. Über die molaren Massen der Oxide erfolgt eine Umrechnung auf die atomare Zusammensetzung. Die umgerechneten Elementkonzentrationen in der folgenden Tabelle zeigen die verwendeten Referenzwerte für die LIBS-Untersuchungen. Der entsprechende Anteil an Sauerstoff der jeweiligen Oxid-Verbindung ist in der untersten Zei-

le aufgeführt. Die für dieser Arbeit nicht relevanten Spurenelemente sind in der Spalte Rest zusammengefasst.

Tab. 3.2: Elementkonzentration von trockenem Portlandzementpulver umgerechnet aus den Oxid-Angaben unter Berücksichtigung der molaren Massen. Spurenelemente sind unter der Spalte Rest zusammengefasst.

| Chemische Zusammensetzung des verwendeten Portlandzementklinkers (CEM I 42,5 R) | | | | | | | | | | | |
|---|-------|------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------|------------------|------------------|-------------------|------|------|
| Konzentration in % | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O | TiO ₂ | Na ₂ O | Cl | Rest |
| | 64,72 | 20,83 | 4,84 | 3,17 | 2,34 | 2,04 | 1,01 | 0,24 | 0,27 | 0,08 | 0,46 |
| Ca | 46,26 | | | | | | | | | | |
| Si | | 9,74 | | | | | | | | | |
| Al | | | 2,56 | | | | | | | | |
| S | | | | 1,27 | | | | | | | |
| Fe | | | | | 1,63 | | | | | | |
| Mg | | | | | | 1,23 | | | | | |
| K | | | | | | | 0,84 | | | | |
| Ti | | | | | | | | 0,14 | | | |
| Na | | | | | | | | | 0,20 | | |
| Cl | | | | | | | | | | 0,08 | |
| O | 18,47 | 11,09 | 2,28 | 1,90 | 0,70 | 0,81 | 0,17 | 0,09 | 0,07 | | |

3.3.2 Korngrößenverteilung

Neben der chemischen Zusammensetzung spielt die Korngrößenverteilung eine zentrale Rolle für die Untersuchungen in dieser Arbeit. Die Verteilungen der Korngrößen für die verschiedenen Materialien sind mittels Laserbeugung bestimmt worden und in den Tabellen 3.3 und 3.4 zusammengefasst dargestellt. Die dargestellte Einteilung in die Makro- und Mikro-Heterogenität wird im Ergebnisteil ausführlich erläutert. Im Verlauf dieser Arbeit wird sich stets auf die mittlere Korngröße d_{mean} eines Materials bezogen. Die zugehörigen Korngrößenverteilungen inklusive deren Streubreiten sind in Abbildung 3.10 abgebildet. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Proben ist ein Quarzsand der Firma EUROQUARZ GmbH mit einer Korngröße von 2 mm bis 0,1 mm verwendet worden. Dieser wurde mit verschiedenen Sieben, mit einer quadratischen Maschenweite, gesiebt und fraktioniert. Mit den definierten Kornfraktionen werden die Proben P1 bis P10 hergestellt. Für die Herstellung

der Proben P11 bis P13 ist ein Teil der Kornfraktion von P10 mit einer Planeten-Kugelmühle gemahlen worden, um eine noch kleinere Korngröße zu erhalten.

Tab. 3.3: Quarzsand mit unterschiedlicher Korngröße für die Untersuchung der Makro-Heterogenität.

Mittlere Korngrößenverteilung des verwendeten Quarzsandes

| | ← EUROQUARZ SILIGRAN - Quarzsand → | | | | | | | | | | ← gemahlen → | | |
|------------------------------------|------------------------------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|--------------|----|----|
| Bezeichnung | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 | P7 | P8 | P9 | P10a | b | c | d |
| d_{\max} in μm | 2000 | 1600 | 1400 | 1000 | 710 | 500 | 315 | 250 | 180 | 125 | 83 | 60 | 33 |
| d_{\min} in μm | 1600 | 1400 | 1000 | 710 | 500 | 315 | 250 | 180 | 125 | 100 | 15 | 30 | 25 |
| d_{mean} in μm | 1800 | 1500 | 1200 | 855 | 605 | 408 | 283 | 215 | 152 | 113 | 83 | 60 | 33 |

Für die Herstellung feinkörniger Proben ist vorfraktioniertes Quarzmehl der Firma EURO-QUARZ GmbH mit definierter Korngröße und Korngrößenverteilung verwendet worden. Zum Verifizieren der Herstellerdaten ist die Korngrößenverteilung mittels Laserbeugung ermittelt worden.

Tab. 3.4: Quarzmehl mit unterschiedlicher Korngröße für die Untersuchung der Mikro-Heterogenität.

Mittlere Korngrößenverteilung der verwendeten Quarzmehle

| | SILIGRAN - Quarzsand | | SILVERBOND - Quarzmehl | | | | | Silikastaub | |
|------------------------------------|----------------------|--------------|------------------------|----|-----|------|------|-------------|-----------------|
| Bezeichnung | 0,1 - 0,5 mm | 0,1 - 0,3 mm | M4 | M6 | M10 | M300 | M500 | RF-Füller | $\mu\text{-Si}$ |
| d_{\max} in μm | 2000 | 1600 | 170 | 95 | 60 | 40 | 10 | 10 | 10 |
| d_{\min} in μm | 1600 | 1400 | 7 | 5 | 4 | 3 | 2 | 0,1 | 0,1 |
| d_{mean} in μm | 300 | 200 | 90 | 60 | 50 | 40 | 30 | 0,1 | 0,1 |

Die Korngrößenverteilung der verwendeten Materialien ist in nachfolgender Abbildung dargestellt. Der Siebdurchgang ist in Vol.-%, bezogen auf die logarithmische Korngröße in μm , angegeben. Anhand der Verteilungen lassen sich Kennwerte wie die mittlere Korngröße und Streubreite ableiten sowie Agglomerationen aufgrund von Feuchtigkeit erkennen.

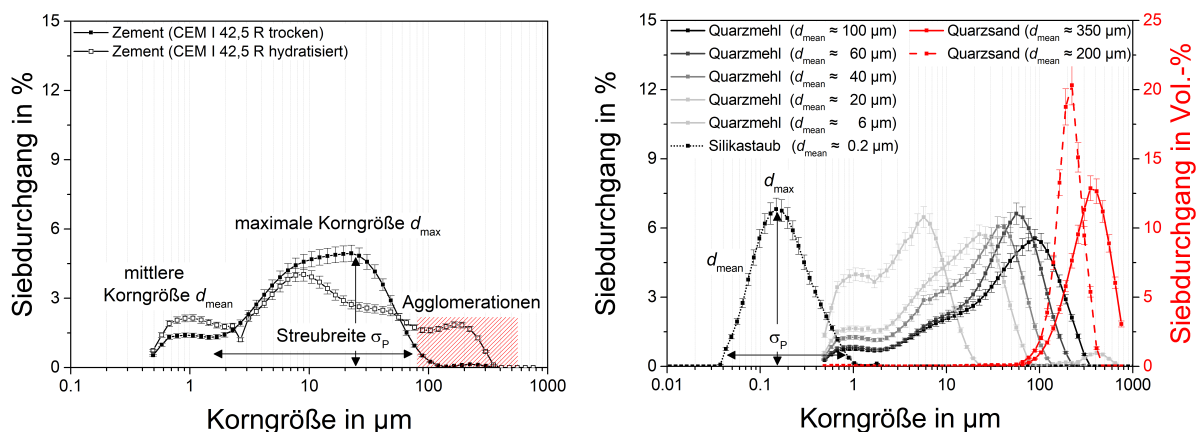


Abb. 3.10: Korngrößenverteilung für Zement (trocken und hydratisiert) und für Quarzmehle mit unterschiedlicher mittlerer Korngröße sowie ableitbare Kennwerte.

Um den Einfluss der Korngröße der Gesteinskörnung auf die LIBS-Analyse einschätzen zu können sind hochfeine Quarzmehle mit den Produktnamen SH-500 ($d_{\text{mean}} = 8 \mu\text{m}$), SF-500 ($d_{\text{mean}} = 4 \mu\text{m}$), SF-600 ($d_{\text{mean}} = 3 \mu\text{m}$), SF-800 ($d_{\text{mean}} = 2 \mu\text{m}$) analysiert worden. Allerdings sind nicht alle Quarzmehle für die anschließende Probenherstellung verwendet worden, um die herzustellende Probenmatrix nicht unnötig zu vergrößern. Basierend auf den verschiedenen Untersuchungen wurden gezielt Korngrößen verwendet, welche die Heterogenität des Betons im Kontext der LIBS-Messungen repräsentativ darstellen. Im Ergebnisteil dieser Arbeit ist eine Unterscheidung der Heterogenität, mit Bezug auf dem Verhältnis zwischen Laserspotdurchmesser der LIBS-Messung und verwendeten Korngröße der Gesteinskörnung, detailliert beschrieben.

3.3.3 Optische Eigenschaften

Um den Prozess der Laser-Material-Wechselwirkung und die daraus resultierende Laserablation bei LIBS untersuchen zu können, sind die optischen Eigenschaften der Materialien zu bestimmen. Über ein Spektrophotometer der Firma PerkinElmer (LAMBDA 900 UV/VIS/NIR) wird die wellenlängenabhängige Reflexion und Transmission an dem Zementpulver (trocken sowie hydratisiert und homogenisiert) und an den Quarzmehlen mit unterschiedlicher Korngröße bestimmt. Dafür sind in einem Probenhalter aus Glas die jeweiligen Pulver mit einer Schichtdicke von $200 \mu\text{m}$ fixiert worden. Als Referenz kommt ein BaSO_4 Standard mit einer nominalen Reflexion von 60 % zum Einsatz. Nach der Referenz-

messung werden die Reflexions- und Transmissionsmessungen an allen Proben für den Spektralbereich von 250 nm bis 1500 nm in 1 nm-Schritten durchgeführt. Die experimentell ermittelten Reflexionsspektren von Zement und Gesteinskörnung sind für ausgewählte Proben in folgender Abbildung dargestellt.

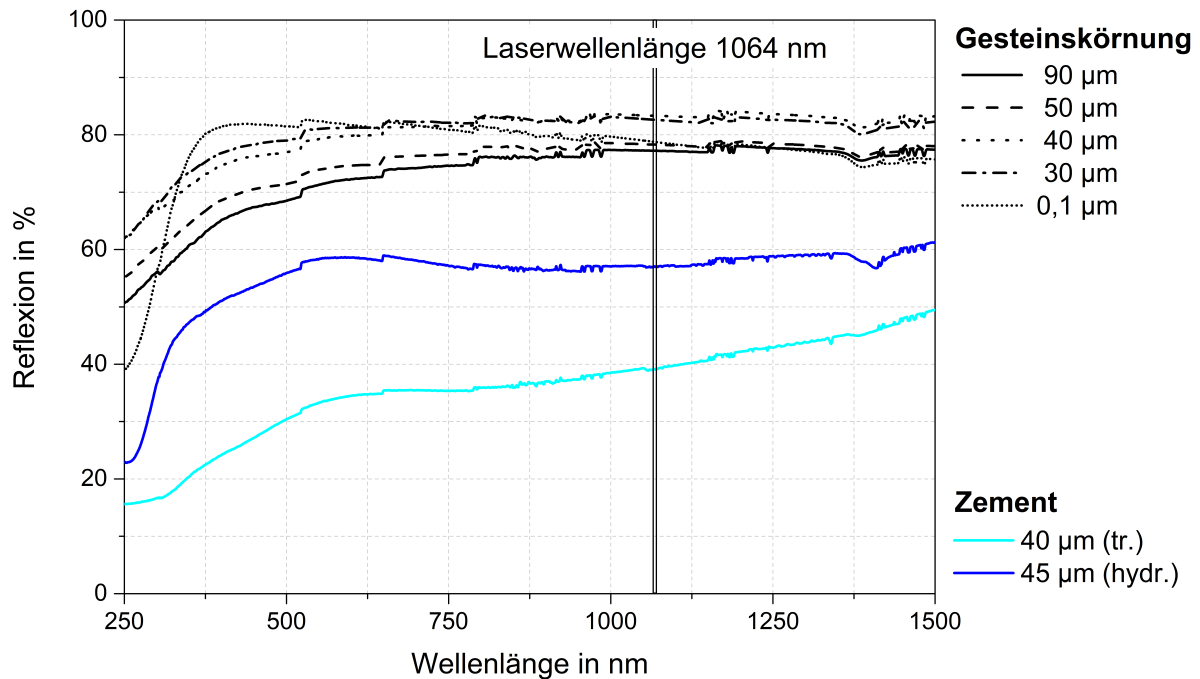


Abb. 3.11: Darstellung der experimentell ermittelten Reflexionsspektren für unterschiedliche Korngrößen in Abhängigkeit der Wellenlänge. Der Bereich der verwendeten Laserwellenlänge von 1064 nm ist gekennzeichnet (senkrechter schwarzer Balken).

Es sich unterschiedliche optische Eigenschaften zwischen den Gesteinskörnungen mit unterschiedlicher Korngröße und den Zementpulvern zu erkennen. Die Reflexion der Gesteinskörnungen beträgt für einen breiten Spektralbereich zwischen 500 nm und 1500 nm im Mittel 75 % bis 85 % und ist somit deutlich höher als beim Zement. Das hydratisierte Zementpulver reflektiert im gleichen Spektralbereich lediglich 55 % bis 60 %; das trockene Zementpulver sogar nur 30 % bis 50 %. Die Reflexionsspektren lassen darauf schließen, dass der hohe Reflexionsanteil der Gesteinskörnung für die verwendete Laserwellenlänge von 1064 nm im Vergleich zu den Zementen einen signifikanten Einfluss auf die Absorptionseigenschaften hat. Im Anschluss an die Reflexionsmessung folgt eine Untersuchung

der Pulver hinsichtlich ihrer Transmission. Die folgende Abbildung zeigt die experimentell ermittelten Transmissionsspektren für die gleichen Proben aus Abbildung 3.11.

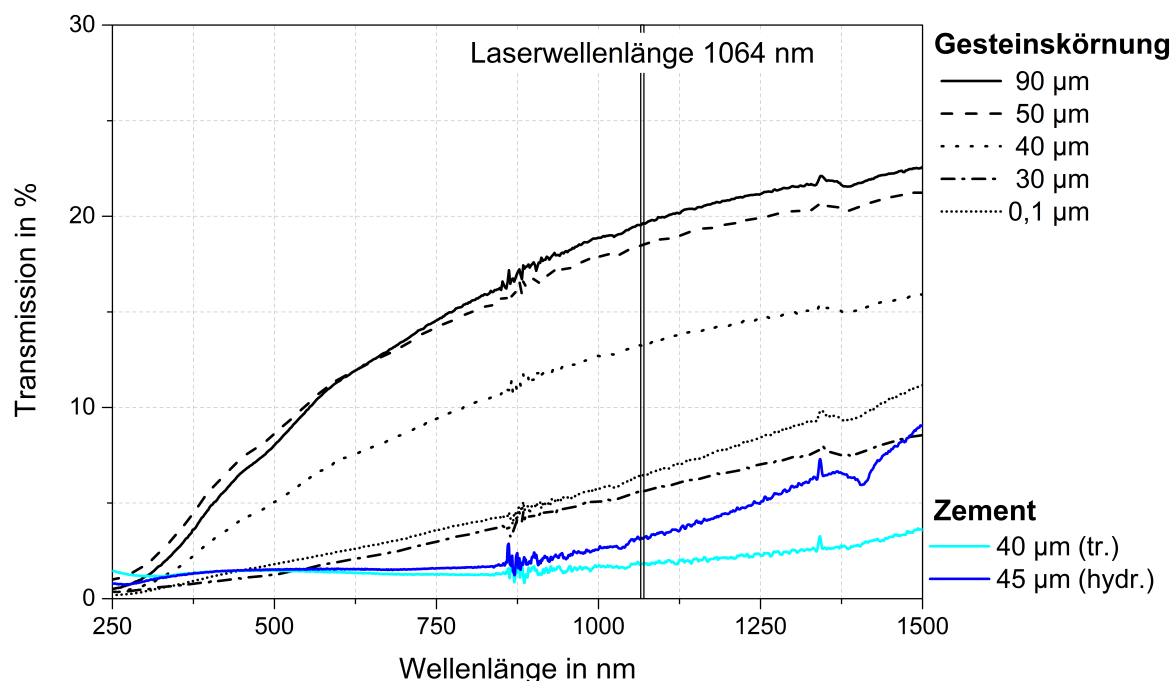


Abb. 3.12: Darstellung der experimentell ermittelten Transmissionsspektren für unterschiedliche Korngrößen in Abhängigkeit der Wellenlänge. Der Bereich der Verwendeten Laserwellenlänge von 1064 nm ist gekennzeichnet (senkrechter schwarzer Balken).

Die ermittelten Transmissionskurven in Abbildung 3.12 zeigen, dass die Transmission der Gesteinskörnung mit kleiner werdender Korngröße und kürzer werdender Wellenlänge stark abnimmt. Die Transmission der Zementpulver beträgt im relevanten Spektralbereich weniger als 5 %. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist für die Messungen, unabhängig von der jeweiligen Korngröße der Pulver, ein Probenhalter mit einer Schichtdicke von 200 µm verwendet worden. Dies führt möglicherweise dazu, dass die Anzahl der Schichten bei einer Korngrößen von z.B. 90 µm zu gering ist, sodass Strahlung durch Mehrfachstreuung den Wert der Transmission fälschlicherweise erhöht. Aus den Werten für Reflexion und Transmission können die Absorptionsspektren über die Beziehung aus Gleichung 2.13 berechnet werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die berechnete Absorption mit Anteilen aus Streuung (teilweise nicht vernachlässigbar) und Beugung (vernachlässigbar) überlagert ist. Der Streuanteil und das Verhältnis zwischen Partikelgröße und verwendeter

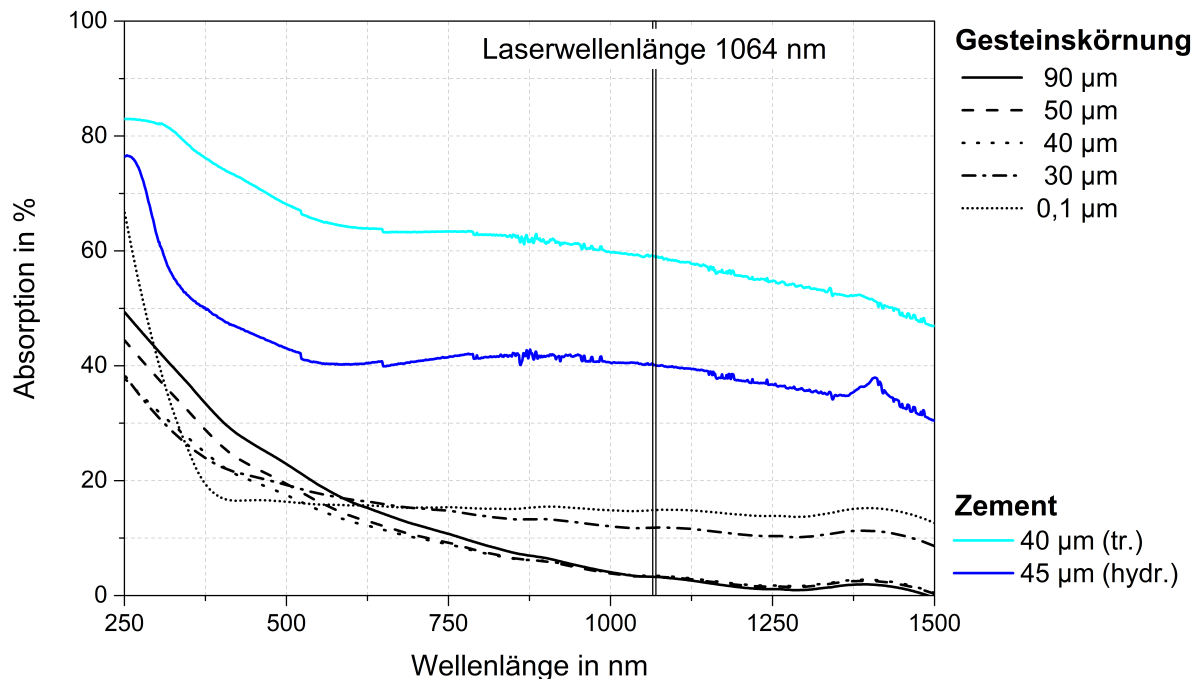


Abb. 3.13: Darstellung der aus den Reflexions- und Transmissionsmessungen ermittelten Absorptionsspektren für unterschiedliche Korngrößen in Abhängigkeit der Wellenlänge. Der Bereich der verwendeten Laserwellenlänge von 1064 nm ist gekennzeichnet (senkrechter schwarzer Balken).

In den berechneten Absorptionsspektren zeigt sich, dass die verwendeten Zemente, im Vergleich zu den Gesteinskörnungen, die elektromagnetische Strahlung besser absorbieren. Der Zement absorbiert im Bereich der Laserwellenlänge von 1064 nm zwischen 40 % und 60 % der elektromagnetischen Strahlung, wohingegen die Gesteinskörnung mit einem Wert von unter 15% deutlich weniger absorbiert. Eine Gegenüberstellung und Bewertung der optischen Eigenschaften mit Bezug auf die LIBS-Messungen findet sich im Ergebnisteil dieser Arbeit.

Zur Untersuchung verschiedener Fragestellungen zum Einfluss der Gesteinskörnung und die Anwendbarkeit von LIBS zur quantitativen Analyse von heterogenen Materialien sind verschiedene Proben hergestellt worden. Für die Quantifizierung von schädigenden Sub-

stanzen wie z.B. den Chloriden, sind Kalibrierproben mit definierter Elementkonzentration notwendig. Diese bestehen aus homogenisiertem Pulver mit bekannter Zusammensetzung. Der Einfluss der Korngröße auf die LIBS-Messung, unter Berücksichtigung der im weiteren Verlauf definierten Bereiche der Heterogenität, wird mit zwei Arten von Probensets untersucht; homogenisierte Mischungen zwischen Zement und feiner Gesteinskörnung in Form von Presslingen sowie hydratisierte Mörtel mit fester Bindemittelmatrix. Zum Transfer der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Mischungsproben auf abgebundene Proben wie Mörtel und Beton werden hydratisierte Mörtelproben als Validierproben mit definierter Zusammensetzung hergestellt. Für die Herstellung werden die zuvor charakterisierten Ausgangsstoffe verwendet. Zusammenfassend werden vier Probensets benötigt:

1. Kalibrierproben für die Quantifizierung von Cl mit LIBS
2. Hydratisierte Mörtelproben mit monodisperser Korngröße
3. Proben mit variierenden Korngrößen und Mischungsverhältnissen
4. Hydratisierte Proben mit definiertem Chloridgehalt bezogen auf den Zement und unterschiedlicher Korngröße des Mehlkorns (Validierproben)

Es folgt die detaillierte Beschreibung der Herstellung und Verwendung der jeweiligen Proben. Die Probenvorbereitung sowie die genaue Kenntnis um die physikalisch-chemische Zusammensetzung der Proben ist notwendig, damit etwaige Fehlinterpretationen in den Ergebnissen vermieden werden können [115].

Kalibrierproben für die Quantifizierung

Zur Durchführung einer quantitativen Chloridanalyse mittels LIBS sind Proben mit definiertem Chloridgehalt erforderlich, welche dann als Kalibrierproben verwendet werden. Für deren Herstellung wird der oben beschriebene Portlandzement (CEM I 42,5 R) unter Hinzugabe von deionisiertem Wasser und NaCl gemischt und in rechteckige Prismen mit den Maßen 40 mm x 40 mm x 160 mm gegossen. Mit einer sukzessiven Erhöhung der NaCl-Zugabe werden auf diese Weise Proben für die Herstellung von Kalibrierproben für LIBS gewonnen. Die ausgehärteten Zementsteinproben sind, nach einer Lagerung von 28 Tagen, in einem Ofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (darrtrocken) und anschließend mit einem Backenbrecher gebrochen und mit einer Schwingmühle zu feinem Pulver gemah-

len worden. Nach Locher [141] und Stark [193] befindet sich nach dem Trocknen lediglich 20 % bis 30 % gebundenes Wasser in dem Zementsteingefüge. Die beschriebene Prozedur der Probenherstellung ist unter zusätzlicher Verwendung von Gesteinskörnung (CEN⁹ Normsand und Kies) wiederholt worden, um ausgehärtete Mörtel- und Betonprobekörper zu erhalten. Die homogenisierten Zement-, Mörtel- und Betonpulver sind im Anschluss zu kreisrunden Presslingen mit einem Durchmesser von 30 mm und einer hydraulischen Presse mit ca. 12 t (≈ 118 kN) verarbeitet worden, wodurch Kalibrierproben für die LIBS-Untersuchungen gewonnen werden. Beispiele für hydratisierte Prismen sind in folgender Abbildung zu sehen.

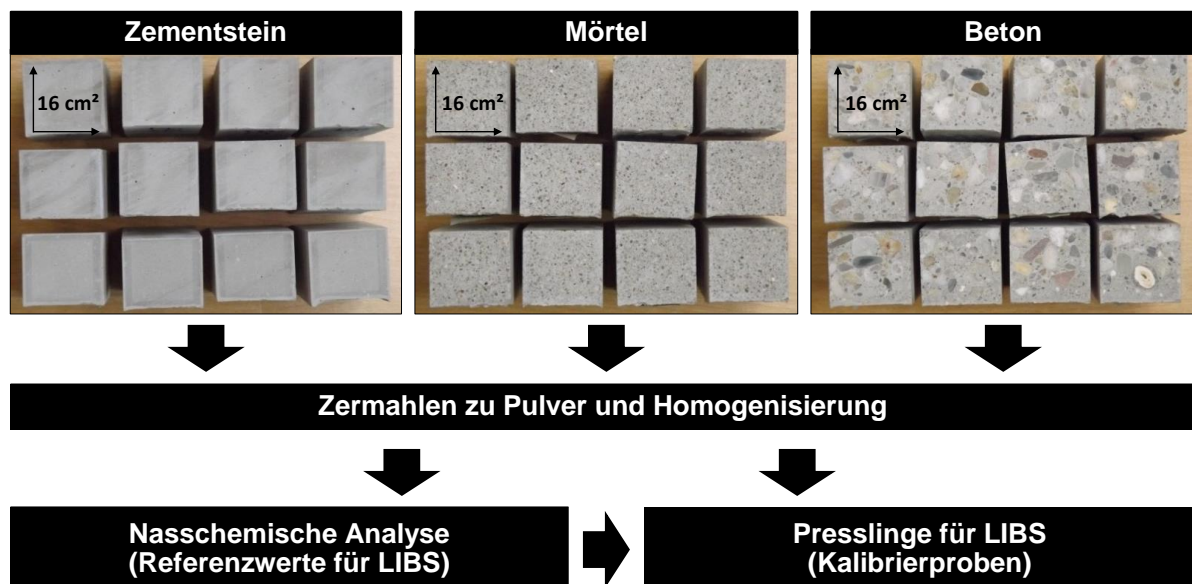


Abb. 3.14: Zementbasierte Kalibrierproben mit ansteigender Cl-Konzentration ohne Gesteinskörnung (links; Zementstein), mit Gesteinskörnung < 4 mm (mitte; Mörtel) und grober Gesteinskörnung (rechts; Beton).

Die Chloridkonzentration des jeweiligen Pulvers ist durch eine nasschemische Analyse (NC) mittels potentiometrischer Titration bestimmt worden. In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Die Probenbezeichnungen ZA bis ZL, MA bis ML und BA bis BL beziehen sich dabei auf die Zement-, Mörtel- und Betonproben. Die zweite Spalte zeigt die vorab berechneten Cl-Konzentrationen bezogen auf die Zementmasse mit einem gebundenem Wasseranteil von 30 % im Zement. Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Hinzugabe der Gesteinskörnung bei den Mörtel- und Betonproben eine Verdün-

⁹CEN; franz. Comité Européen de Normalisation

nung bewirkt und somit zu einer verringerten Chloridkonzentration als im Vergleich zu den Zementpulvern führt. Die Werte der nasschemischen Analyse aller Proben beziehen sich auf die Gesamtmasse bzw. die Einwaage der Pulver.

Tab. 3.5: Ermittelte Chloridkonzentrationen der Kalibrierproben durch potentiometrische Titration. Vorab berechnete Werte beziehen sich auf die Zementmasse (CEM) und dessen gebundenen Wasseranteil. Die Werte der nasschemischen Analyse (NC) beziehen sich auf die Einwaage (EW).

| $Cl_{\text{theor.}}/(CEM+(H_2O)_{\text{geb.}})$ | Zementproben | | Mörtelproben | | Betonproben | |
|---|--------------|---------------------|--------------|---------------------|-------------|---------------------|
| | Bez. | Cl_{NC}/EW | Bez. | Cl_{NC}/EW | Bez. | Cl_{NC}/EW |
| 0,072 | ZA | 0,072 | MA | 0,025 | BA | 0,025 |
| 0,125 | ZB | 0,127 | MB | 0,039 | BB | 0,040 |
| 0,177 | ZC | 0,168 | MC | 0,053 | BC | 0,052 |
| 0,230 | ZD | 0,196 | MD | 0,068 | BD | 0,062 |
| 0,283 | ZE | 0,254 | ME | 0,080 | BE | 0,076 |
| 0,336 | ZF | 0,289 | MF | 0,093 | BF | 0,085 |
| 0,441 | ZG | 0,409 | MG | 0,125 | BG | 0,107 |
| 0,599 | ZH | 0,487 | MH | 0,167 | BH | 0,145 |
| 0,863 | ZI | 0,798 | MI | 0,242 | BI | 0,213 |
| 1,127 | ZJ | 1,071 | MJ | 0,302 | BJ | 0,295 |
| 1,654 | ZK | 1,534 | MK | 0,469 | BK | 0,377 |
| 2,709 | ZL | 2,448 | ML | 0,750 | BL | 0,651 |

Die berechneten Werte für Chlorid, bezogen auf die Zementmasse, sind in allen drei Fällen gleich, da bei der Herstellung das Verhältnis zwischen Zement, Wasser und zusätzlichem NaCl beibehalten worden ist.

Mörtelproben mit monodispersen Korngrößen

Für die Abbildung der Betonheterogenität und deren Einfluss auf die LIBS-Analyse werden Mörtelproben mit einem Größtkorn von 2 mm hergestellt. Als Gesteinskörnung wird ein Quarzsand verwendet, der bereits in den Tabellen 3.3 und 3.1 charakterisiert worden ist. Die Probenherstellung erfolgt in Anlehnung an die DIN EN 206. Der Wasser/Zement-Wert (w/z -Wert) beträgt für alle Proben in dieser Arbeit 0,5. Die Proben werden ohne die Hinzugabe von Zusatzmitteln und Zusatzstoffen hergestellt und dienen allein zur Bestimmung der apparativen lateralen Auflösungsgrenze des verwendeten LIBS-Systems. Diese Grenze be-

stimmt die kleinste Korngröße, die mit einer zweidimensionalen LIBS-Messung zuverlässig erfasst und bei einer Ergebnisbewertung berücksichtigt werden kann.

Tab. 3.6: Zusammensetzung des Mörtels nach DIN EN 206 (siehe N1).

| | Gesteinskörnung in g | Zement in g | Wasser in g | Masse in g | w/z -Wert |
|--------|----------------------|-----------------|-----------------|------------|-------------|
| Anteil | 6/9 | 2/9 | 1/9 | 9/9 | 0.5 |
| in % | $\approx 67 \%$ | $\approx 22 \%$ | $\approx 11 \%$ | 100 % | 0.5 |

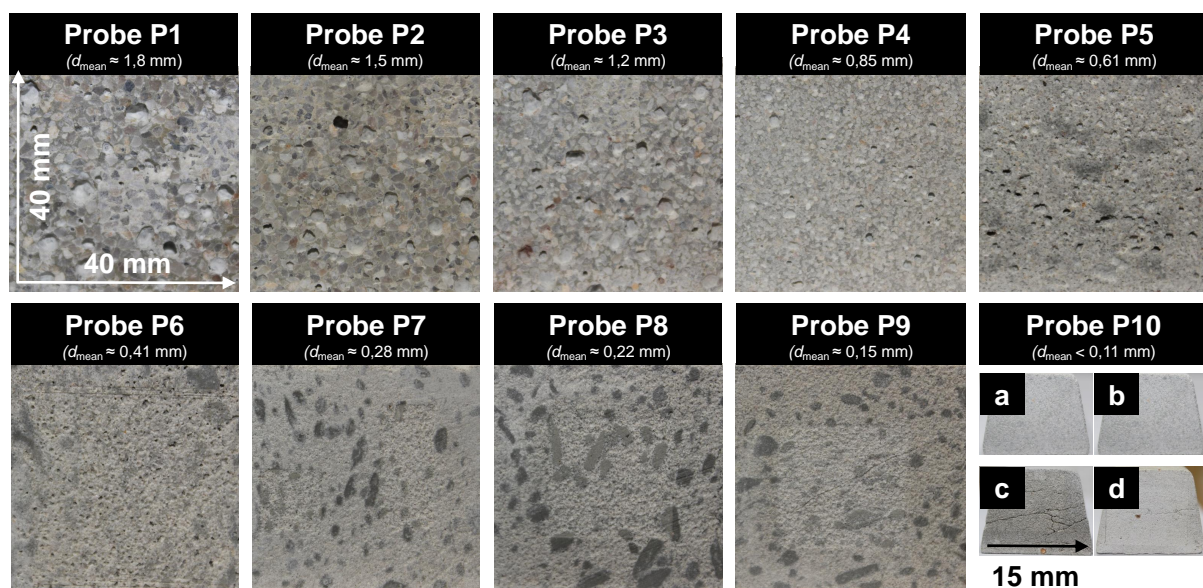


Abb. 3.15: Mörtelproben mit kleiner werdender monodisperser Korngröße angefangen von Probe P1 mit $d_{\text{mean}} = 1,8 \text{ mm}$ bis hin zur Probe P10d mit $d_{\text{mean}} < 0,03 \text{ mm}$.

In Abbildung 3.15 sind die hergestellten Mörtelproben mit definierter Korngröße abgebildet. Die Proben P1 bis P9 sind in Form von rechteckigen Prismen mit den Maßen 40 mm x 40 mm x 160 mm hergestellt worden. Die Mischungen sind nach der Herstellung 28 Tage lang im Trockenschrank gelagert worden, um eine möglichst gleichmäßige Hydratation zu erzielen. Mit abnehmender Korngröße erhöht sich der Wasseranspruch aufgrund der größer werdenden inneren Oberfläche der Partikel. Die daraus resultierende Steifigkeit erschwert die Homogenisierung der Proben, wodurch vereinzelt Agglomerationen entstanden sind. Zu erkennen ist dies an den Proben P6 bis P9 in Abbildung 3.15. Die Proben P10a bis P10d sind nach dem Vermischen mit einem automatisierten Rührer zusätzlich für eine Minute manuell gerührt worden, um die Bildung von Agglomerationen möglichst zu

unterbinden. Anschließend sind die Proben in Trapezform mit den Maßen der Grundfläche von 15 mm x 10 mm und einer Tiefe von 100 mm hergestellt worden.

Proben mit variierenden Korngrößen und Mischungsverhältnissen

Zur Untersuchung der Mikro-Heterogenität sind Proben mit variierendem Mischungsverhältnis zwischen Zement und Gesteinskörnung hergestellt und verwendet worden. Sie bestehen aus Quarzsand mit einer möglichst monodispersen Korngröße (siehe Tabelle 3.4), der mit Zementpulver in 10 %-Schritten vermischt und homogenisiert worden ist. Das Pulver ist anschließend durch eine hydraulische Presse zu Presslingen verarbeitet worden. Die ursprünglichen Korngrößenverteilungen der jeweiligen Gesteinskörnung in den Probensets mit einer großen Korngröße gegenüber dem Zement (S1) bis hin zu einer deutlich kleineren Korngröße gegenüber dem Zement (S4) sowie die Verteilungen der Zemente sind in Abbildung 3.16 zu sehen. Das Probenset S* stellt aufgrund der hinzugegebenen Korngröße von ca. 400 µm einen Spezialfall der Probensets dar und wird lediglich als Einführungsbeispiel zur Veranschaulichung der Makro-Heterogenität im Ergebnisteil verwendet. Dieses Probenset ist nicht für die Untersuchungen zur Mikro-Heterogenität verwendet worden.

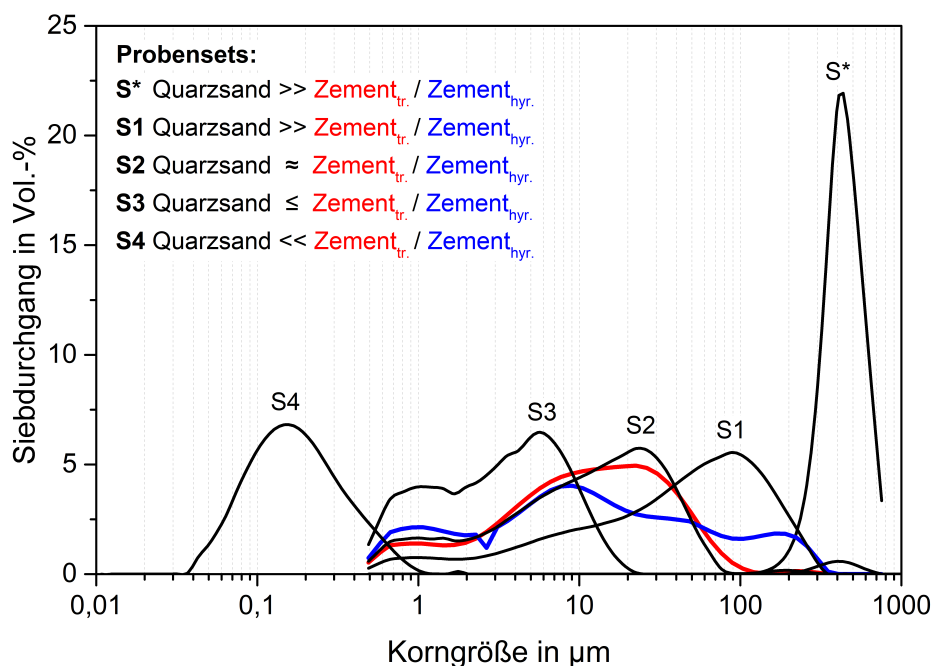


Abb. 3.16: Korngrößenverteilung der Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Mischungsreihen mit einem definierten Anteil an Quarzmehl und Zement.

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung aufgrund der Mischung von Zement und Quarzmehl entspricht dabei einer definierten Verdünnung. Dabei nehmen die Elementkonzentrationen von Ca, Al, S, Fe, Mg, K, Ti und Na des Zementes ab, wohingegen die Konzentration von Si und O, durch Zugabe von Quarzmehl, ansteigt. In Tabelle 3.7 sind die Elementkonzentrationen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zwischen Zement und Quarzmehl dargestellt. Die Mischungsreihen sind einmal mit trockenem Zementpulver mit 0,08 % Cl (Grundgehalt) und einmal mit hydratisiertem Zementpulver mit 1,07 % Cl hergestellt worden. Die folgende Tabelle 3.7 zeigt die Veränderung der Elementkonzentrationen der Mischungen.

Tab. 3.7: Elementzusammensetzung der Mischungsreihen unter Verwendung von trockenem Zementpulver (CEM I 42,5 R) mit einem Cl-Grundgehalt von 0,08 % und Quarzmehl mit unterschiedlicher Korngröße.

| Zement (%) / Quarz (%) | Elementkonzentration in % | | | | | | | | | | Cl _{Gg} |
|---------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------|----------------|------------------|
| | Ca | Al | S | Fe | Mg | K | Ti | Na | Si _Σ | O _Σ | |
| 100 : 0 | 46,26 | 2,56 | 1,27 | 1,63 | 1,23 | 0,84 | 0,14 | 0,20 | 9,74 | 36,05 | 0,08 |
| 90 : 10 | 41,63 | 2,31 | 1,14 | 1,47 | 1,11 | 0,75 | 0,13 | 0,18 | 13,41 | 37,80 | 0,07 |
| 80 : 20 | 37,01 | 2,05 | 1,01 | 1,31 | 0,99 | 0,67 | 0,11 | 0,16 | 17,08 | 39,55 | 0,07 |
| 70 : 30 | 32,38 | 1,79 | 0,89 | 1,14 | 0,86 | 0,59 | 0,10 | 0,14 | 20,75 | 41,29 | 0,06 |
| 60 : 40 | 27,75 | 1,54 | 0,76 | 0,98 | 0,74 | 0,50 | 0,08 | 0,12 | 24,43 | 43,04 | 0,05 |
| 50 : 50 | 23,13 | 1,28 | 0,63 | 0,82 | 0,62 | 0,42 | 0,07 | 0,10 | 28,10 | 44,79 | 0,04 |
| 40 : 60 | 18,50 | 1,03 | 0,51 | 0,65 | 0,49 | 0,34 | 0,06 | 0,08 | 31,77 | 46,54 | 0,03 |
| 30 : 70 | 13,88 | 0,77 | 0,38 | 0,49 | 0,37 | 0,25 | 0,04 | 0,06 | 35,45 | 48,29 | 0,02 |
| 20 : 80 | 9,25 | 0,51 | 0,25 | 0,33 | 0,25 | 0,17 | 0,03 | 0,04 | 39,12 | 50,04 | 0,02 |
| 10 : 90 | 4,63 | 0,26 | 0,13 | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,01 | 0,02 | 42,79 | 51,79 | 0,01 |
| 0 : 100 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 46,46 | 53,54 | 0,00 |

Die Elementkonzentrationen der Mischungsreihen dienen als Referenzwerte für die LIBS-Untersuchungen. Es zeigt sich, dass die zum Zement zugehörigen Elemente bei zunehmender Hinzugabe von Quarz linear abnehmen. Durch den hinzugegebenen Anteil an NaCl in der Mischungsreihe mit hydratisiertem Zement und 1,07 % Cl weichen die absoluten Konzentrationen der verschiedenen Elemente entsprechend der Gesamtmasse ab; besitzen allerdings den gleichen linearen Verlauf.

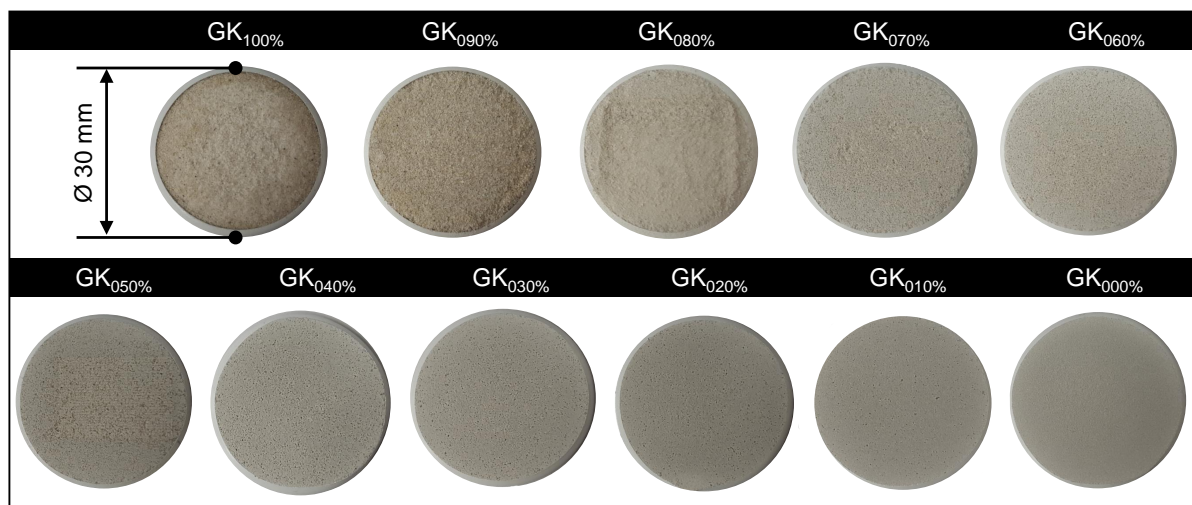


Abb. 3.17: Probenset S1: Homogenisierte Mischungsproben zwischen Zement und Gesteinsmehl (GK), abgestuft in 10 %-Schritten.

Die homogenisierten Pulver sind anschließend unter Verwendung einer Laborpresse mit einer Kraft von ca. 118 kN (12 t) in kreisrunde Aluminiumschalen mit einem Durchmesser von 30 mm gepresst worden, wie in Abbildung 3.17 zu sehen.

Validierproben mit variierendem Mehlkornanteil

Zur Überprüfung der experimentellen Untersuchungen an den homogenisierten Presslingen sind Validierproben in Anlehnung an die DIN EN 206 (siehe Norm N1) hergestellt worden. Die Prismen werden mit einer Abmessung von 40 mm x 40 mm x 160 mm hergestellt. Jedes Prisma beinhalten eine definierte Zusammensetzung und durch die Hinzugabe von Gesteinskörnung mit unterschiedlicher Korngröße wird der Mehlkornanteil und damit die Heterogenität variiert. Für die Abbildung der Makro-Heterogenität (Gesteinskörnung deutlich größer als der Laserspotdurchmesser) ist ein vorfraktionierter Quarzsand mit einer Körnung von 0,3 mm bis 0,5 mm als grobe Gesteinskörnung gewählt worden und der hinzugegebene Anteil beträgt in allen Proben ca. 67 % bezogen auf die Gesamtmasse. Die Mikro-Heterogenität (Gesteinskörnung deutlich kleiner als der Laserspotdurchmesser) definiert sich über den Mehlkorngehalt, der durch die Mischung von Zement mit feiner Gesteinskörnung gezielt variiert worden ist. Es werden drei Mischungsverhältnisse zwischen Zement und Quarzmehl festgelegt; 10:1, 4:1 und 2:1. Der w/z-Wert beträgt für alle Proben 0,5. Die hinzugegebene Menge an NaCl ist für alle Proben gleich gewählt worden, sodass

nach Erhärtung und Lagerung in allen Proben eine Chloridkonzentration von ca. 1,2 %, bezogen auf den Zementanteil vorliegt. Durch die Hydratation bilden sich Phasenbestandteile in der Bindemittelmatrix aus, wodurch der Transfer der LIBS-Ergebnisse von den homogenisierten Presslingen an den hydratisierten Prismen untersucht und verglichen werden kann. Zur sukzessiven Veränderung der Mikro-Heterogenität sind die Korngrößen entsprechend der Probensets S1, S2 und S4 (siehe Abbildung 3.16) gewählt worden.

Tab. 3.8: Zusammensetzung der hergestellten Validierproben.

| Bezeichnung | Makro-Heterogenität | Mikro-Heterogenität | | | | |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------|--------|------|-----------|
| | Gesteinskörnung | Zement | Quarzmehl | Wasser | NaCl | Cl/Zement |
| Referenz | 450 g | 150 g | - | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S1-Val-A | 450 g | 150 g | 15 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S1-Val-B | 450 g | 150 g | 45 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S1-Val-C | 450 g | 150 g | 75 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S2-Val-A | 450 g | 150 g | 15 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S2-Val-B | 450 g | 150 g | 45 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S2-Val-C | 450 g | 150 g | 75 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S4-Val-A | 450 g | 150 g | 15 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S4-Val-B | 450 g | 150 g | 45 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |
| S4-Val-C | 450 g | 150 g | 75 g | 75 g | 3 g | 1,19 % |

Für das Probenset S1-Val-A bis S1-Val-C (siehe Probenset S1) ist eine Korngröße von ca. 90 μm , im Fall S2-Val-A bis S2-Val-C (siehe Probenset S2) eine Korngröße von ca. 40 μm und für das Set S4-Val-A bis S4-Val-C (siehe Probenset S4) eine Korngröße von ca. 0,1 μm verwendet worden. Für das Probenset S3 werden keine Validierproben hergestellt, da die Korngrößenverteilungen der Probensets S2 und S4 den erforderlichen Bereich für die Untersuchungen hinreichend genau abdecken. In Abbildung 3.18 sind die Querschnittsflächen der hydratisierten Proben dargestellt. Die schematische Darstellung eines Mörtelprismas zeigt die Schnittflächen zur Aufteilung der Probe. Es werden insgesamt vier Teile für unterschiedliche Untersuchungen benötigt. Die erste Querschnittfläche wurde für die LIBS-Messungen verwendet, das zweite Stück ist in Epoxidharz eingebettet und für die Rasterelektronenmikroskopie mit einer 1 μm -Schleifkörnung poliert und das vierte Stück ist mittels μ -RFA analysiert worden. Das dritte Teilstück dient als Rückstellprobe.

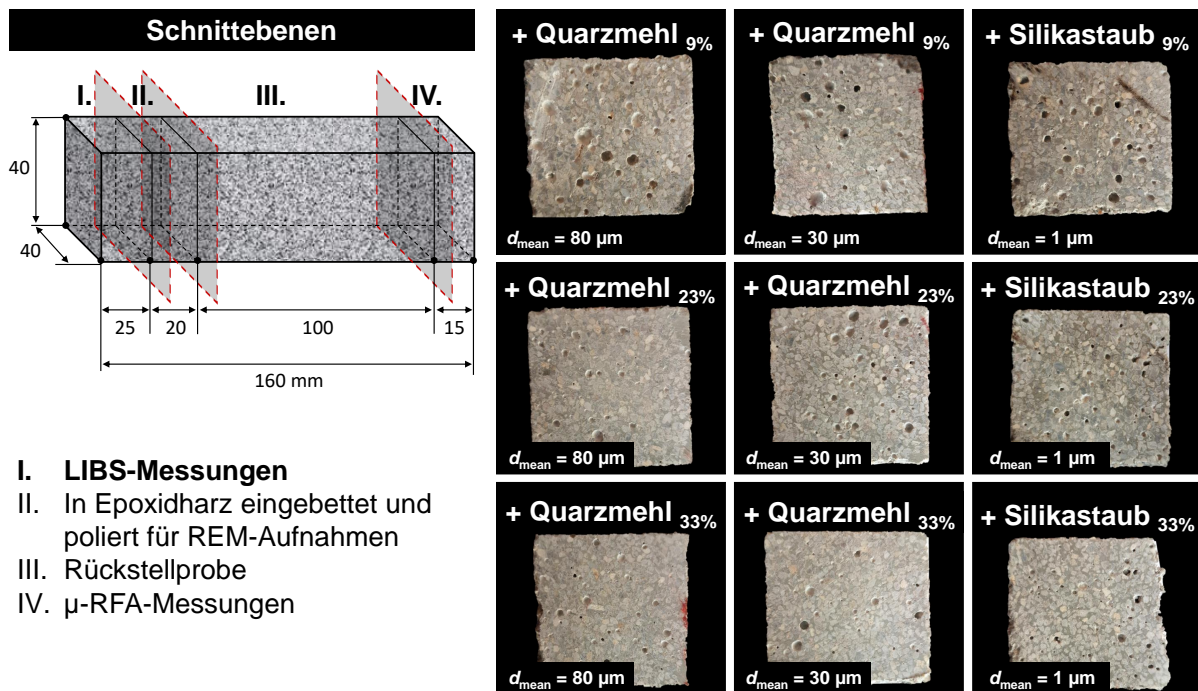


Abb. 3.18: Darstellung der Schnittebenen an den hydratisierten Prismen (links) sowie Fotos der Querschnittsflächen der hergestellten Validierproben (rechts).

Die in Epoxidharz eingebetteten Teilstücke für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop sind in folgender Abbildung dargestellt.

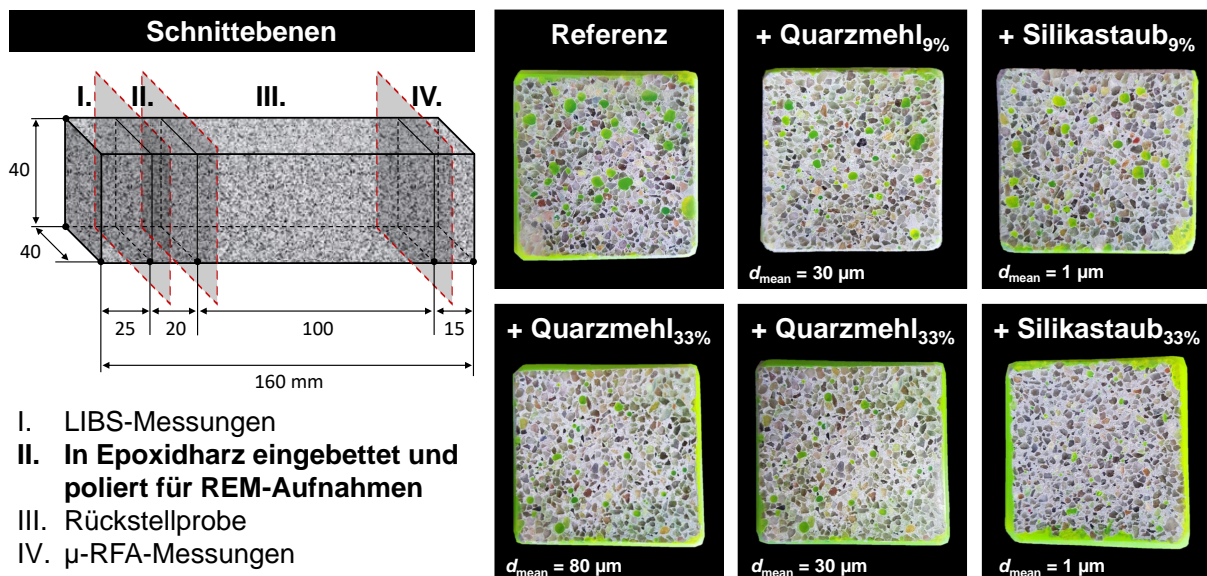


Abb. 3.19: Darstellung der Schnittebenen (links) sowie Fotos der in Epoxidharz eingebetteten und polierten Querschnittsflächen der Validierproben für die Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop (rechts).

Kapitel 4

Ergebnisdiskussion

Die Ergebnisse aus dem experimentellen Teil werden in diesem Kapitel erläutert und diskutiert. Zunächst erfolgt eine Beschreibung des Begriffs der Heterogenität sowie eine Einordnung in den Kontext der LIBS-Messung. Auf die Vorstellung von Strategien zur Berücksichtigung der Heterogenität folgt eine Unterteilung in die Makro-, Grenz- und Mikro-Heterogenität durch die Bestimmung einer apparativen lateralen Auflösungsgrenze. Diese Unterteilung ist erforderlich, um den korrekten Bezugswert der quantitativen Elementanalyse von LIBS bewerten und validieren zu können. Zudem ist die Problematik der Mikro-Heterogenität und deren Einfluss auf die Quantifizierung von Chlorid im Beton mit LIBS untersucht worden. Dazu wurden unterschiedliche Mischungsreihen zwischen Zement und Gesteinskörnung mit verschiedener Korngröße hergestellt. Für die Validierung sind neben trocken gemischten Proben entsprechend hydratisierte Mörtelproben mit definierter Zusammensetzung hergestellt worden, um den Transfer der Ergebnisse an den homogenisierten Presslingen auf die heterogenen Mörtel- bzw. Betonproben zu überprüfen. Die Ergebnisse der LIBS-Messungen zur Mikro-Heterogenität wurden, mittels standardisierter Methoden wie die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, die ICP-OES und die Rasterelektronenmikroskopie mit EDX, verifiziert. Basierend auf den daraus resultierenden Erkenntnissen, sind Untersuchungen zur Laser-Material-Wechselwirkung und dem veränderlichen Sublimationsverhalten verschiedener Betonphasen, hier Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung, durchgeführt worden. Mit Hilfe mikroskopischer Aufnahmen ist die Geometrie der laserinduzierten Ablationskrater ermittelt und die materialspezifische Ablationsrate bestimmt worden. Zur Untersuchung der räumlichen Verteilung unterschiedlicher Elemente im Plasma, wurden mittels bildgebender Verfahren die zeitliche Entwicklung der laserinduzierten Plasmen aufgenommen. Für die Erklärung des physikalischen Mechanismus, ist der Begriff der stöchiometrischen Ablation diskutiert und ein Modell für den quantitativen Transfer der Ergebnisse für die praxisrelevante Anwendung eingeführt worden.

4.1 Strategien zur Berücksichtigung der Mehrphasenproblematik

In den Veröffentlichungen von Wiggerhauser et al. [217] und Weritz et al. [211, 212] ist die Problematik der Betonheterogenität für die LIBS-Messung erstmals ausführlich beschrieben worden. In den Arbeiten wurde allerdings lediglich die grobe Gesteinskörnung von Beton durch die zweidimensionale LIBS-Messung berücksichtigt. Der Einfluss der nicht-trennbaren feinen Gesteinskörnung auf die LIBS-Ergebnisse ist bisher nicht untersucht worden. Um Aufschluss über die Mikro-Heterogenität innerhalb des Laserspots und deren Einfluss auf die quantitative LIBS-Analyse in der Baustoffanalytik zu bringen, beschäftigt sich diese Arbeit mit der systematischen Erfassung der materialspezifischen Einflüsse auf die Elementemission bei LIBS. Der in folgender Abbildung dargestellte Betonquerschnitt zeigt die Gesteinskörnung und die Bindemittelmatrix sowie eine schematische Darstellung der Mehrphasenproblematik bei LIBS.

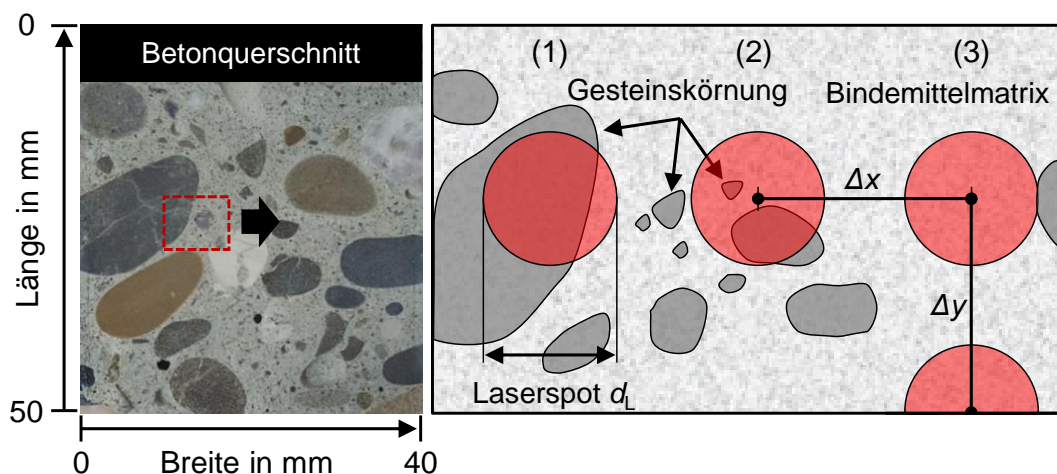


Abb. 4.1: Foto einer Betonquerschnittsfläche (links) und schematische Darstellung der Mehrphasenproblematik von Beton bei der Anwendung von LIBS mit einem Messraster von Δx und Δy (rechts).

Durch ein zweidimensionales Messraster mit einer Auflösung von Δx und Δy sowie einem Laserspotdurchmesser von d_L kann die Heterogenität von Beton mit LIBS erfasst werden. Dafür sind punktwise Spektren aufgenommen worden, die im Anschluss zu zweidimensionalen Elementverteilungen zusammengesetzt werden konnten. Bedingt durch die un-

terschiedliche Materialzusammensetzung der verschiedenen Bestandteile von Beton kann über die Emission von elementspezifischen Spektrallinien und deren Intensitäten die grobe Gesteinskörnung von der Bindemittelmatrix Zement unterschieden werden (spektrochemischer Kontrast). Basierend auf den Arbeiten von Wilsch et al. wird sich in dieser Arbeit erstmalig mit dem Einfluss der nicht trennbaren feinen Gesteinskörnung im Mehlkorn¹ beschäftigt. Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung von Mörtel- bzw. Beton wird bei der Anwendung von LIBS stets ein Phasengemisch aus Zementpartikeln und feiner Gesteinskörnung (Mehlkorn) verdampft. Zur systematischen Untersuchung wurden folgende Schritte durchgeführt und die daraus gewonnenen Erkenntnisse diskutiert:

1. Definition der Mehrphasenproblematik und die Ermittlung einer apparativen lateralen Auflösungsgrenze im Kontext der LIBS-Messung
2. Objektive Trennung der groben Gesteinskörnung (Makro-Heterogenität)
3. Untersuchung zum Einfluss der feinen Gesteinskörnung in der Bindemittelmatrix auf die Elementemission (Mikro-Heterogenität)
4. Untersuchungen zum Laserablationsverhalten
5. Modellentwicklung zur Berücksichtigung der Heterogenität für die quantitative Elementanalyse mit LIBS

Im ersten Schritt ist die apparative laterale Auflösungsgrenze der LIBS-Messung für das Trennen der Gesteinskörnung von der Bindemittelmatrix bestimmt worden. Dazu ist für die objektive Datenanalyse eine Clustermethode eingeführt und mit Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit validiert worden. Im zweiten Schritt wurde der Einfluss der Korngröße und der Gehalt an Gesteinskörnung innerhalb des Laserspots untersucht. Die LIBS-Ergebnisse wurden diskutiert und mit etablierten Messverfahren wie der μ RFA-Analyse verifiziert. Abschließend erfolgte eine Diskussion der Einflussfaktoren und deren Ursprung, mit Fokus auf der Laser-Material-Wechselwirkung. Dafür sind verschiedene Kennwerte der Laserablation wie die Grenzfluenz, Ablationsrate, Ablationsgeometrie sowie Kennwerte zum zeitlichen und räumlichen Verhalten der Elemente in laserinduzierten Plasmen ermittelt worden. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit wurde ein Modell zur Berücksichtigung der Korngröße auf die quantitative Elementanalyse von Beton aufgestellt. Folgende Abbildung zeigt

¹In der Betontechnologie beschreibt das Mehlkorn bzw. der Mehlkorngehalt den Anteil an Zement, feiner Gesteinskörnung bis 0,125 mm und ggf. Betonzusatzstoffen im Beton.

die Spektren für die unterschiedlichen Feststoffphasen im Beton bei einer LIBS-Messung für die drei Fälle: (1) grobe Gesteinskörnung, (2) Phasengrenze und (3) Bindemittelmatrix.

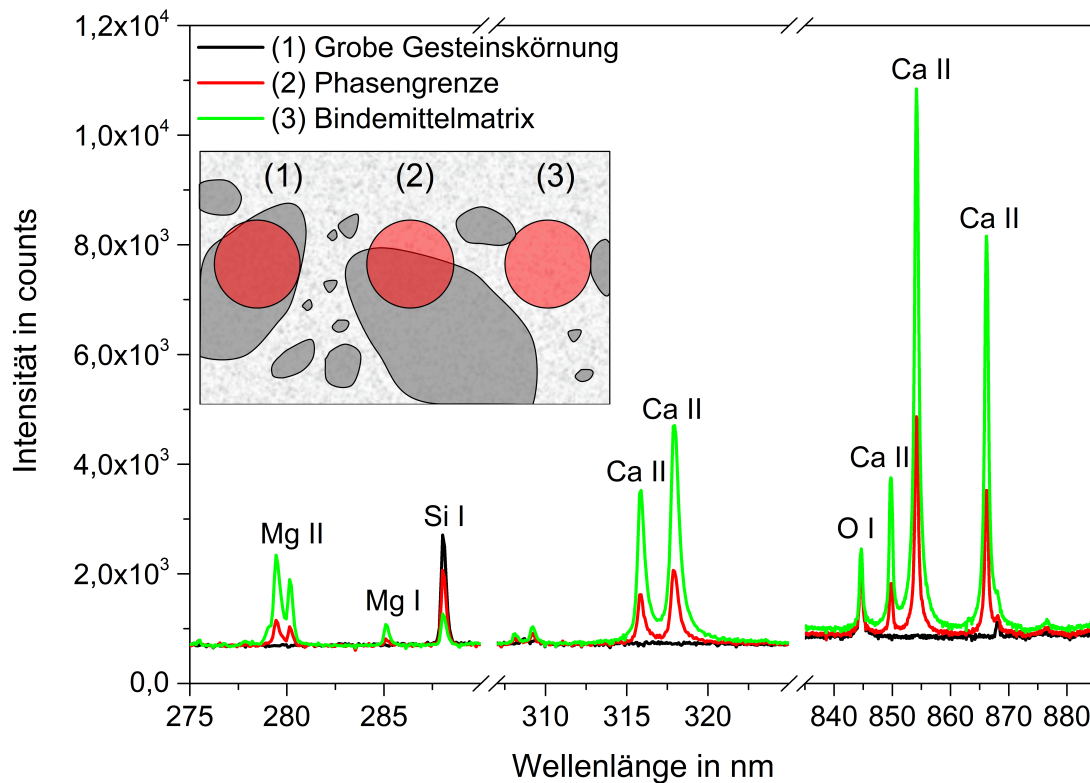


Abb. 4.2: Darstellung der Messpunkte einer LIBS-Messung mit zugehörigen Spektren für die Gesteinskörnung (1), Phasengrenze (2) und Bindemittelmatrix (3).

Aufgrund des verwendeten Laserspots mit einem Durchmesser (d_L) von bspw. 150 μm kann das Problem der Mehrphasigkeit von Beton in drei Bereiche unterteilt werden nämlich in die grobe Gesteinskörnung, die Phasengrenze und die Bindemittelmatrix. Die Größe des Laserspotsdurchmessers erlaubt nur den Ausschluss von Gesteinskörnung mit einer Korngröße $d_{\text{GK}} > d_L$, welche noch sicher als solche identifiziert werden kann. Für die quantitative Analyse von schädigenden Substanzen, bezogen auf die Bindemittelmatrix, ist zum einen die grobe Gesteinskörnung im Beton auszuschließen und zum anderen die nicht trennbare Gesteinskörnung zu berücksichtigen. In Abbildung 4.3 ist die Intensitätsverteilung von Silizium der Probe P3 mit einer mittleren Korngröße von $d_{\text{mean}} = 1,2 \text{ mm}$ (siehe Abbildung 3.15) dargestellt, welche unter Verwendung der Punkt-für-Punkt Messstrategie aufgenommen worden ist. An jedem Messpunkt wurden 20 Laserpulse erzeugt, die im Nachhinein eine schichtweise Betrachtung erlauben. Durch das Schneiden der Proben während der

Probenvorbereitung sind Oberflächenverunreinigungen durch das Sägeblatt möglich. Durch die Auswertung des jeweils ersten und fünften Messpunktes ist auf diese Weise die erste und fünfte Schicht der Probe ausgewertet worden, da mit jedem Laserpuls Material von der Oberfläche abgetragen wird (laserinduzierte Ablation).

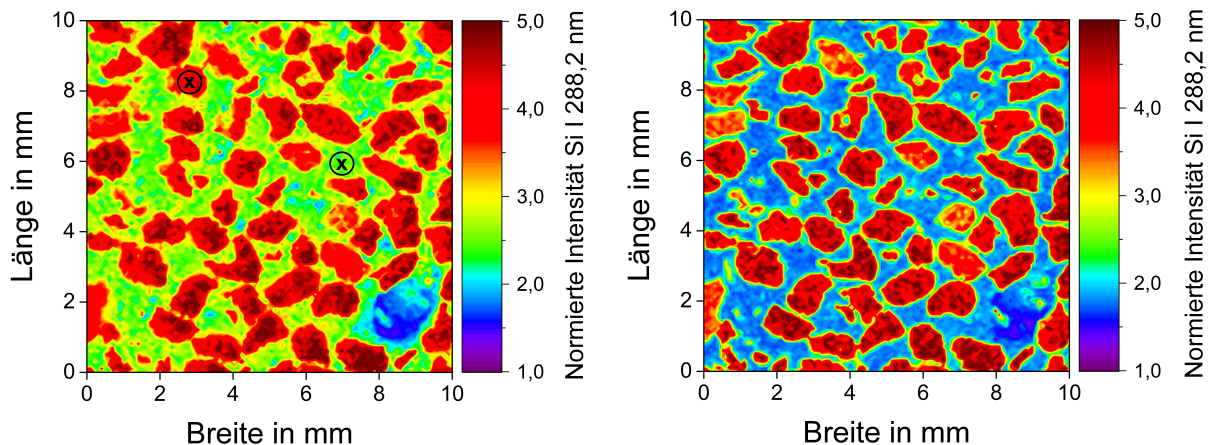


Abb. 4.3: Farbkodierte Darstellung der Intensitätsverteilung von Silizium der ersten (links) und fünften Messung (rechts) an einem Mörtel mit einer mittleren Korngröße von 1,2 mm und einer Auflösung von 0,2 mm x 0,2 mm.

Eine Auswertung der ersten Messung zeigt die grobe Gesteinskörnung (mittlere Korngröße 1,2 mm), wobei die Intensitätsverteilung von Silizium im Falle der Bindemittelmatrix inhomogen (verschmiert) ist. Aufgrund des wiederholten Ablationsprozesses durch den Laser wurden oberflächennahe Verunreinigungen beseitigt und die zweidimensionale Intensitätsverteilung erlaubt eine eindeutige Trennung der Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix. Zu sehen ist dies am Beispiel von Messung 5 in Abbildung 4.3. Die Variation der Intensität für verschiedene Elemente in Abhängigkeit von der Anzahl an Laserpulsen pro Messpunkt an einer freien Fläche in der Bindemittelmatrix und an einem Gesteinskorn untersucht worden (siehe Markierungen in Abbildung 4.3 links).

Die Abbildung 4.4 zeigt die normierten Intensitäten verschiedener Elemente für 250 Plasmaereignisse pro Messpunkt. Die Messungen wurden an drei unterschiedlichen Positionen auf der Probe in Abbildung 4.3) durchgeführt und erlauben somit die Angabe von mittleren Intensitäten mit Standardabweichung. Die eingebetteten Diagramme zeigen den für die LIBS-Messung interessanten Bereich mit 20 Laserpulsen pro Messpunkt. Die ersten vier Plasmaereignisse zeigen Intensitätsänderungen bedingt durch Oberflächenverunreinigungen.

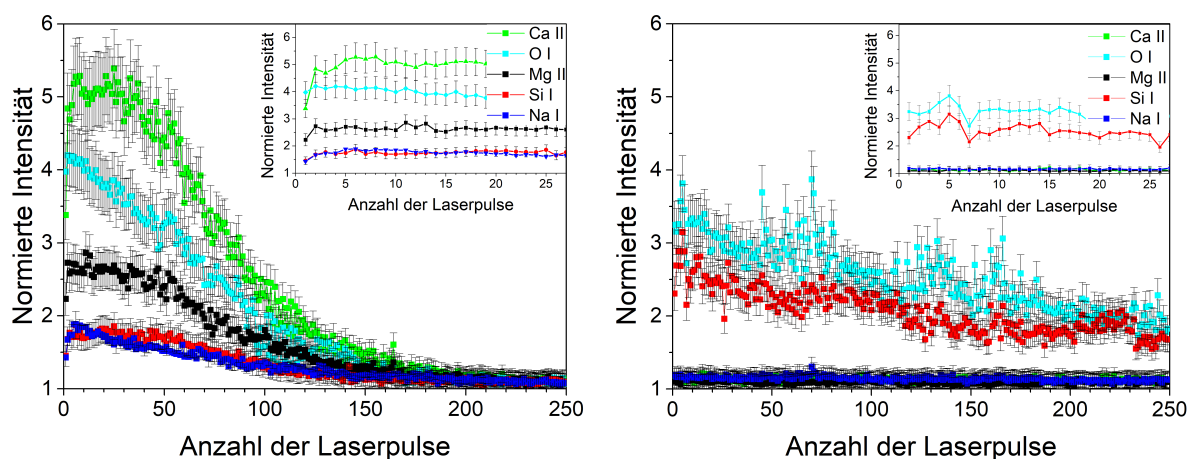


Abb. 4.4: Normierte Intensitäten für verschiedene Elemente in Abhängigkeit der Pulsanzahl pro Messpunkt für Zement (links) und Gesteinskörnung (rechts). Das jeweils eingebettete Diagramm zeigt den relevanten Bereich für die LIBS-Messungen in dieser Arbeit.

gen auf der Probe. Zwischen dem vierten und dem 20ten Plasmaereignis stellte sich eine konstante Intensität ein. Danach verringerte sich die Intensität linear aufgrund von Kraterbildung auf der Probenoberfläche. Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten LIBS-Systems wurden daher stets die ersten vier Plasmaereignisse vernachlässigt um Oberflächeneffekte, die sich auf die Auswertung auswirken, zu vermeiden. Im Anschluss an die zweidimensionale Messung ist die Heterogenität berücksichtigt worden, indem die Spektren der nicht relevanten Gesteinskörnung ausgeschlossen worden sind.

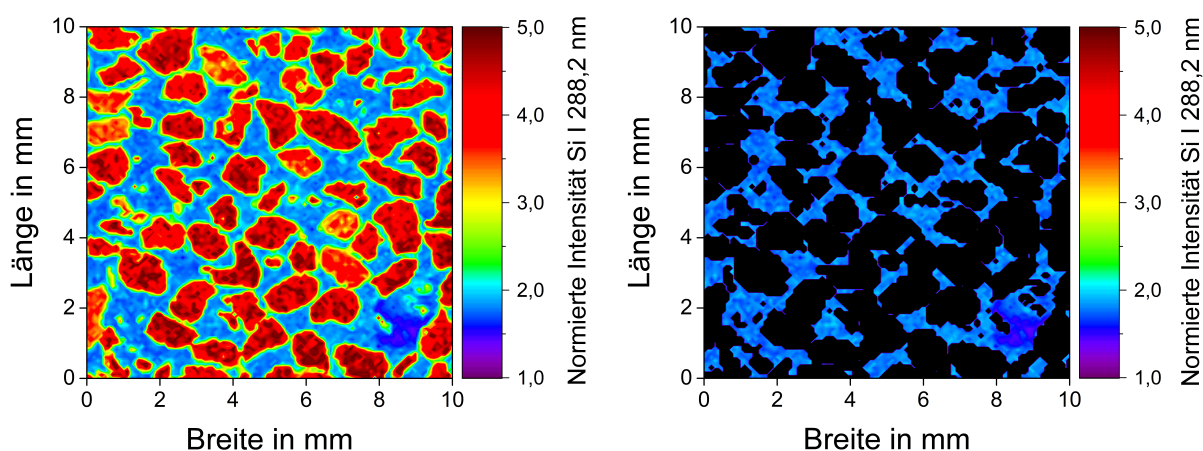


Abb. 4.5: Farbkodierte Darstellung der Intensitätsverteilung von Silizium ohne (links) und mit Ausschluss der Gesteinskörnung (rechts).

Die farbkodierte Intensitätsverteilung von Silizium ohne und mit Ausschluss der Gesteinskörnung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Am Beispiel von nur einer Art an Gesteinskörnung (Quarzsand) ist zu sehen, dass die spektrale Information von Silizium ausreicht, um die Gesteinskörnung auszuschließen. Zum Ausschluss wurden die auf den Untergrund normierte Intensität (SUV) der Spektrallinie von Silizium (Si I 288,2 nm) verwendet. Es wurden alle Spektren, die einen SUV-Wert der Spektrallinie von Silizium von ≤ 2 aufwiesen, vom Datensatz entfernt, da die mittlere Intensität der Silizium Spektrallinie im Zement unterhalb von zwei liegt (siehe Abbildung 4.4). Die übrigen Spektren sind dann der Bindemittelmatrix Zement zugeordnet worden. Um den Ausschluss statistisch abgesichert durchführen zu können, wurden die zugrunde liegenden Messdaten auf Normalverteilung geprüft. Wie der folgenden Abbildung zu entnehmen ist, sind die normierten Intensitäten ausgewählter Spektrallinien aus den zweidimensionalen Messungen extrahiert und als Histogramme aufgetragen worden. Für die statistische Betrachtung wurden folgende Elementlinien gewählt:

1. Calcium als Hauptbestandteil von Zement (CEM) mit $\text{CaO} \approx 60 \%$
2. Magnesium als Nebenbestandteil von Zement (CEM) mit $\text{MgO} \approx 2 \%$
3. Silizium als Hauptbestandteil der Quarz-Gesteinskörnung (GK) mit $\text{SiO}_2 \geq 99 \%$
4. Sauerstoff als Bestandteil in Zement und Gesteinskörnung (O jeweils $> 40 \%$)

Unter Berücksichtigung aller Messpunkte einer Probe ($N = 10.000$ Spektren) zeigten sich für die jeweiligen Elemente folgende Histogramme (siehe Abbildung 4.6).

Die spektrale Informationen verschiedener Elemente der Messpunkte an der Probe mit einer mittleren Korngröße $d_{\text{mean}} = 1,2 \text{ mm}$ (siehe Abbildung 4.3) wurden durch Histogramme dargestellt. Dabei zeigt sich für die beiden Phasen Zement und Gesteinskörnung jeweils ein Maximum sowie ein kontinuierlicher Bereich der Mikro-Heterogenität. Durch die Anwendung eines Grenzwertes zum Ausschluss der Gesteinskörnung ist der Datensatz in zwei Teile getrennt worden (siehe Abbildung 4.5). Für die Trennung eignen sich neben der Siliziumlinie vor allem die Emissionslinien von Calcium, Sauerstoff und Magnesium. Für den Fall das innerhalb der Messfläche Stahlbewehrung vorliegt, kann diese beispielsweise durch die Eisen-Emissionslinie aus dem Datensatz entfernt werden. Die Separierung der Datensätze zeigt, dass die Elementintensitäten von Ca, Mg und Si im Fall der Spektren der zugeordneten Klasse vom Zement normalverteilt vorliegen. Die Messpunkte der Gesteinskörnung

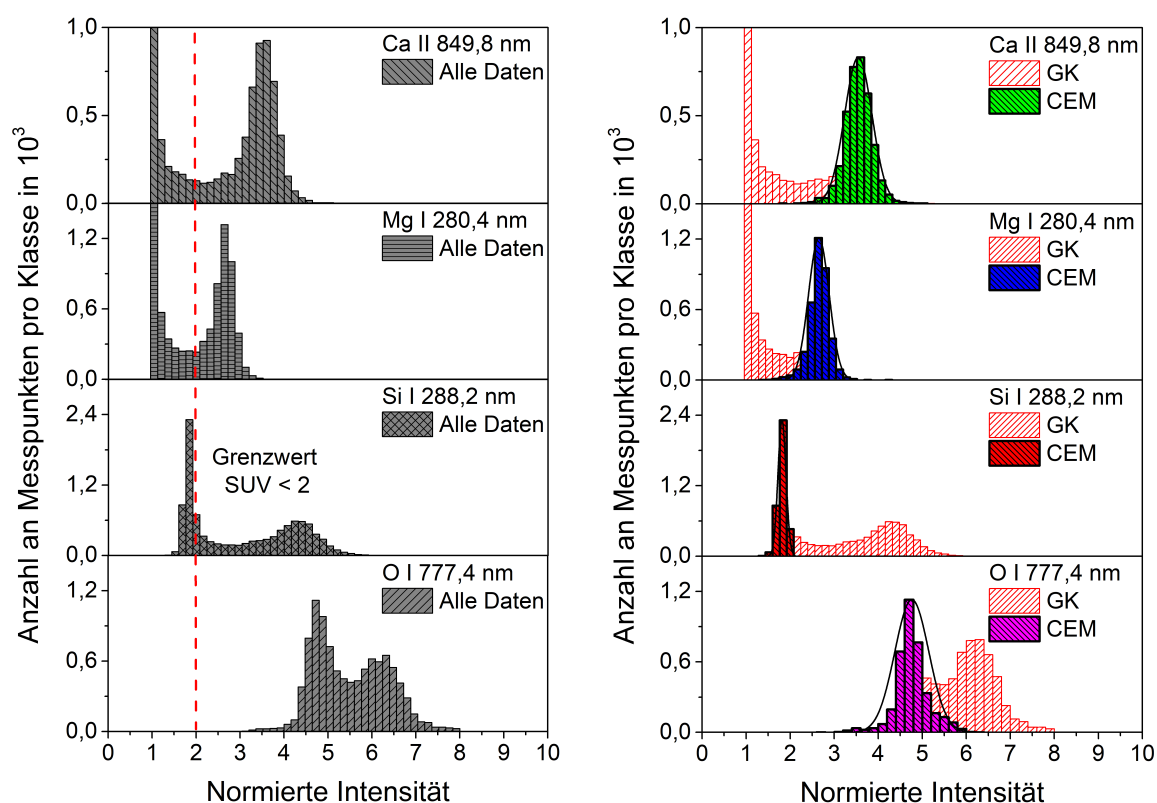


Abb. 4.6: Histogramme für die ausgewählten Elemente unter Berücksichtigung aller Messdaten (links). Überlagerte Histogramme für die Elementinformation der Gesteinskörnung und von Zement unter Anwendung eines Grenzwertes für die Intensität der Spektrallinie von Silizium (rechts).

beinhalten keine spektrale Information bezüglich der Elemente Calcium und Magnesium, wodurch die Maxima mit einem Mittelwert des SUV von ≈ 1 (keine Emissionslinie) in den entsprechenden Histogrammen erklärt werden können.

4.1.1 Objektive Trennung durch Clustering

Im Fall eines Zweiphasensystems (Zement und Quarzsand) erfolgte der Ausschluss der Gesteinskörnung lediglich durch ein Element. Dafür wurde ein Grenzwert für die normierte Intensität (SUV) der Spektrallinie von Silizium gewählt, um die nicht-relevante Gesteinskörnung auszuschließen. In der Praxis werden, je nach Anwendungsfeld und Umgebung, verschiedene Arten von Gesteinskörnungen verwendet. Die unterschiedlichen Gesteinskörnungen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Struktur und ihrem Anwendungszweck, sondern vor allem auch in ihrer physikalisch-chemischen Zusammensetzung. Je nachdem welche Art von Gesteinskörnung vorliegt, werden unterschiedliche Spektrallinien beobach-

tet. Aufgrund dessen sind mehrere Grenzwerte zu verwenden, um die Mehrphasigkeit von Beton zu berücksichtigen. Die Definition von Grenzwerten ist allerdings stets subjektiv, wodurch eine unabhängige Evaluation der Daten schwierig ist. Deshalb wurden zur objektiven Trennung und Erfassung der Heterogenität von Beton verschiedene Methoden der Statistik und der Clusteranalyse eingeführt und verwendet. Ein Vorteil des LIBS-Verfahrens besteht in der Möglichkeit zur Multi-Elementanalyse. In der folgenden Abbildung sind verschiedenen Merkmalsräume für die Elemente Silizium, Calcium, Sauerstoff und Aluminium dargestellt, welche die verschiedenen Materialphasen des Mörtels bzw. Betons visualisieren. Die gemessene Fläche der jeweiligen Verteilung beträgt 10 mm x 10 mm und ist mit einer Auflösung von 0,1 mm x 0,1 mm gemessen worden.

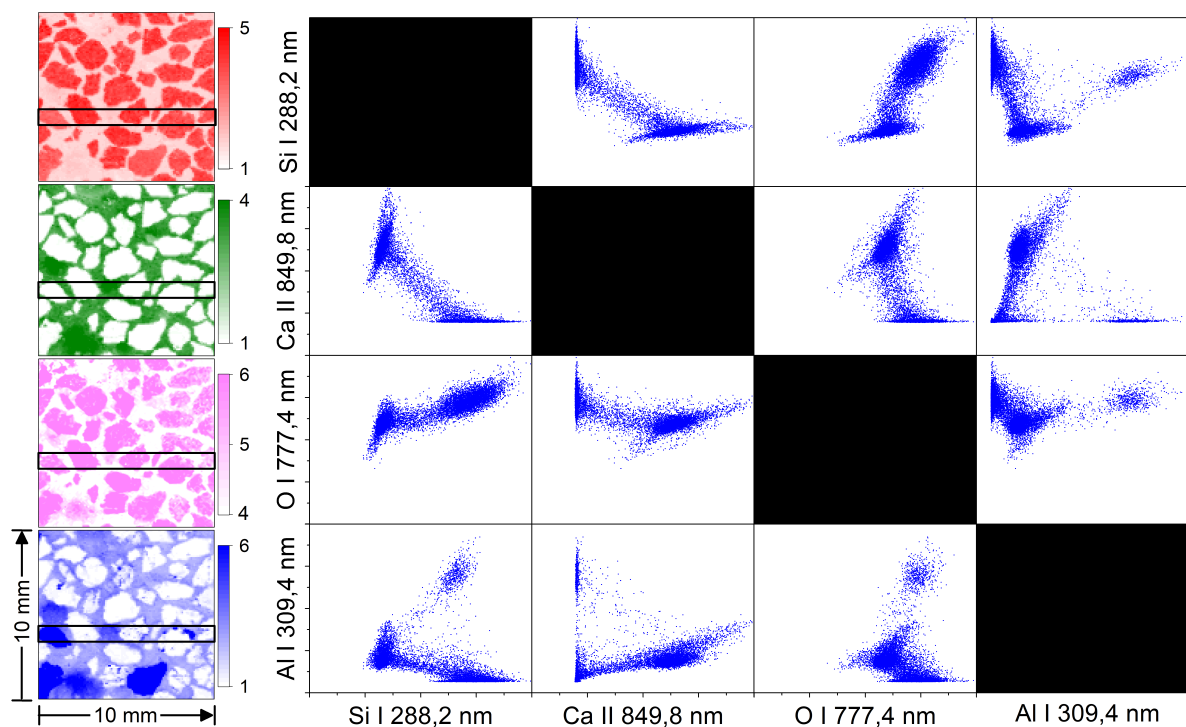


Abb. 4.7: Zweidimensionale Intensitätsverteilungen für die Elemente Silizium, Calcium, Sauerstoff und Aluminium sowie die punktweise Korrelation der normierten Intensitäten der Elemente untereinander in einer Streumatrix.

Die Streumatrix in Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch die Punktwolkendiagramme für unterschiedliche Elementkombinationen. Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung von Mörtel bzw. Beton (siehe die Tabellen 3.2 und 3.8) stehen eine Vielzahl von Spektrallinien für eine Kombination zur Verfügung. Vor allem bei unbekannten Proben kann daher

die Auswahl geeigneter Spektrallinien für eine objektive Trennung schwierig sein. Aus diesem Grund kann die Methode der Hauptkomponentenanalyse (PCA) angewendet werden, um signifikante Spektrallinien zu selektieren. Im Folgenden wurden daher die Spektren der zweidimensionalen Messung in der Markierung aus Abbildung 4.7 exemplarisch mit der PCA analysiert. Dabei wurden für die Eingangsdaten X die Scores (gewichtete Variablen) und Loadings (Vektoren) ermittelt.

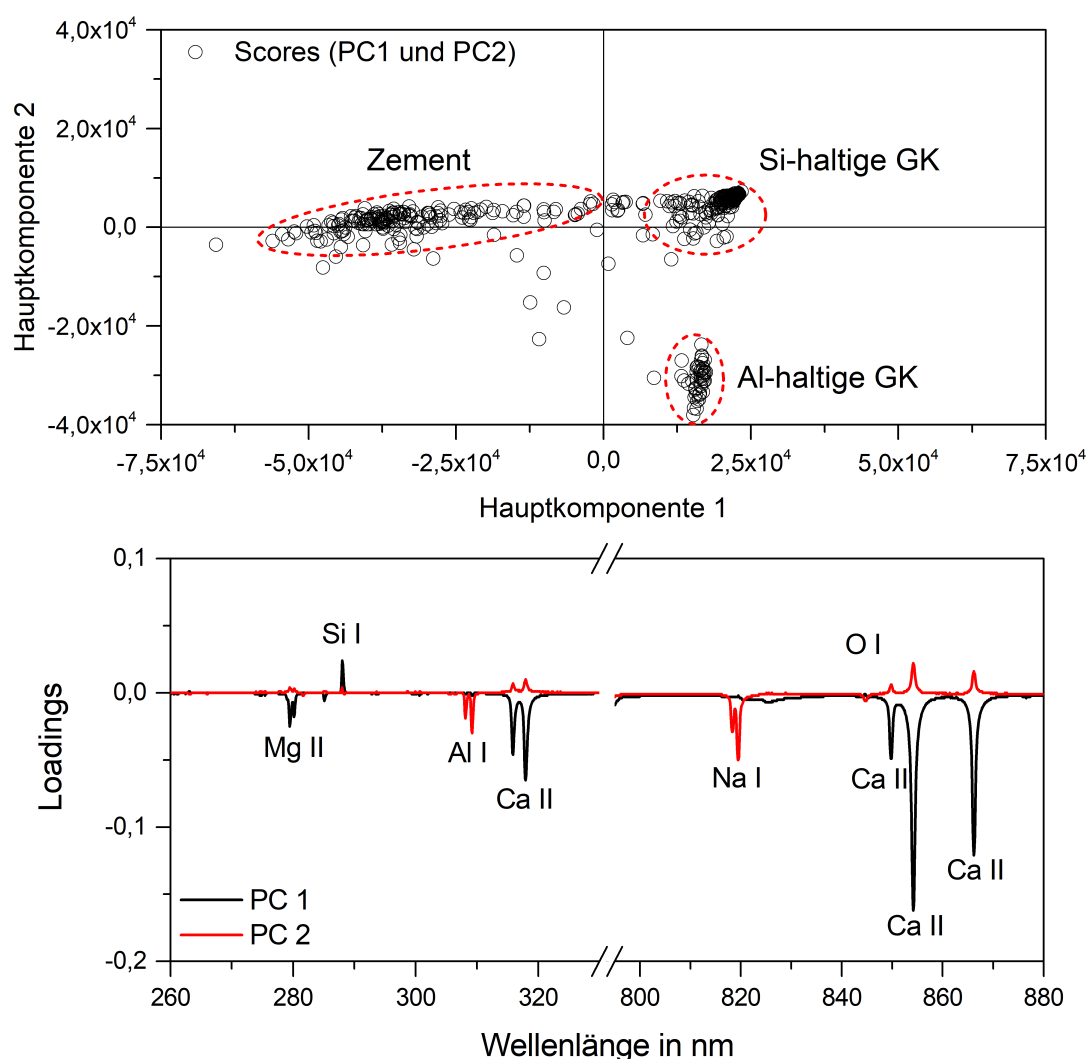


Abb. 4.8: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse zur Identifikation signifikanter Spektrallinien für die Trennung der verschiedenen Feststoffphasen im Beton.

In den Loadings lassen sich von Null (keine Information) abweichende Werte erkennen (Peaks mit signifikanter spektraler Information), welche für eine Trennung der Messdaten verwendet worden sind. Dabei ist eine positive oder negative Korrelation möglich. Anhand

der Hauptkomponenten² und der Loadings sind signifikante Spektrallinien für die entsprechenden Feststoffphasen identifiziert worden. Es zeigt sich in Abbildung 4.8, dass die Spektrallinien von Calcium, Silizium, Magnesium, Aluminium, Natrium und Sauerstoff für die Trennung verwendet werden können. Die ermittelten Linien stellen die Hauptbestandteile der verwendeten Proben dar, wodurch das Ergebnis der PCA Analyse infolge der Plausibilitätsprüfung bestätigt wurde. Für die schnelle und objektive Bewertung der zweidimensionalen LIBS-Messung an Beton wurde die folgende Auswertung basierend auf der Elementkombination von Calcium und Sauerstoff durchgeführt. Durch das zweidimensionale Messen konnten die unterschiedlichen Elementinformationen der LIBS-Messung in einzelne Zellen (Pixel) unterteilt werden. Abbildung 4.9 zeigt z.B. die Intensitätsverteilungen von Calcium (Ca II 849,8 nm) und Sauerstoff (O I 777,4 nm) an einer Mörtelprobe mit einer mittleren Korngröße $d_{\text{mean}} = 1,2 \text{ mm}$.

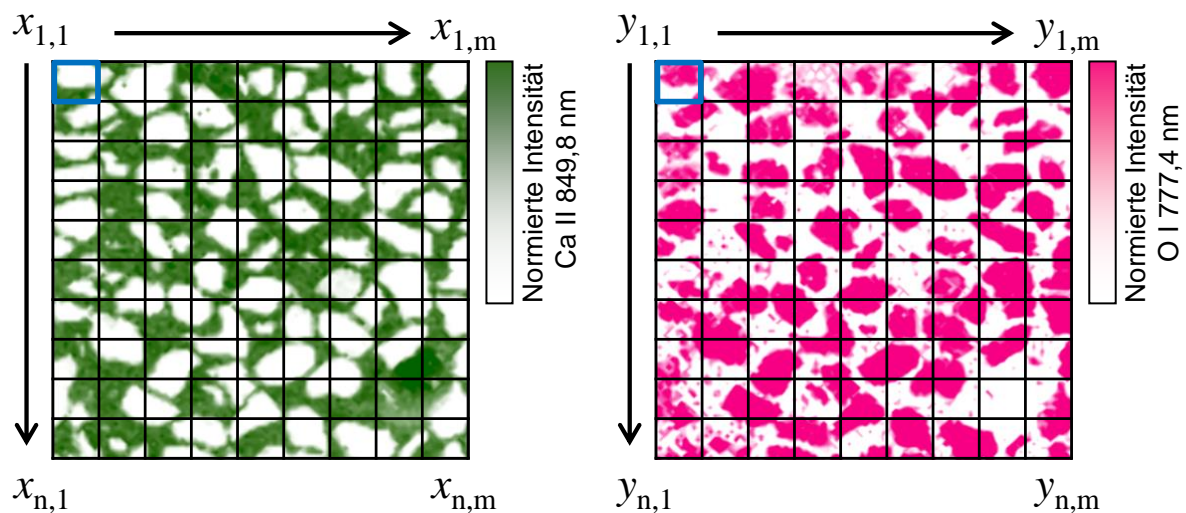


Abb. 4.9: Zweidimensionale Intensitätsverteilung von Calcium und Sauerstoff an einer Mörtelprobe mit einer Korngröße ($d_{\text{mean}} = 1,2 \text{ mm}$) im Punktwolkendiagramm.

Die farbkodierte zweidimensionale Intensitätsverteilung von Calcium und Sauerstoff in Abbildung 4.9 zeigt eine hohe Intensität von Calcium in der Bindemittelmatrix und nahezu keine Intensität in der Gesteinskörnung. Dort kann allerdings eine erhöhte Sauerstoff-Intensität beobachtet werden. Um die Informationen beider Elemente zu verbinden, ist ein

²Hauptkomponenten; engl. principal components (PC)

Merkmalsraum³ aufgespannt worden, der in Form von Punktwolkendiagrammen visualisiert werden kann. Die Punkte im Merkmalsraum, die in folgender Abbildung zu sehen sind entsprechen den ortsbezogenen Intensitätspaaren $\mathcal{P}(x; y)_{n,m}$ und ihrer jeweiligen spektralen Information innerhalb der Pixel. Aus dem Punktwolkendiagramm lassen sich bereits wichtige Erkenntnisse über die vorliegende Probe gewinnen. Zum einen lassen sich die Werte entlang der Abszisse und Ordinate als Histogramme darstellen und die zugrunde liegenden Messdaten auf Normalverteilung überprüfen, zum anderen ist es möglich Ausreißer in dem Datensatz zu identifizieren. Durch die Anwendung des Clusterings wurden im Anschluss mehrere Klassen (Centroids) innerhalb der Punktwolke differenziert. Dieses Verfahren kann neben der hier gezeigten bivariaten Verteilung, auch mehrdimensionale Daten verarbeiten. Ein Ergebnis der Clusteranalyse mittels EM-Algorithmus ist in folgender Abbildung dargestellt.

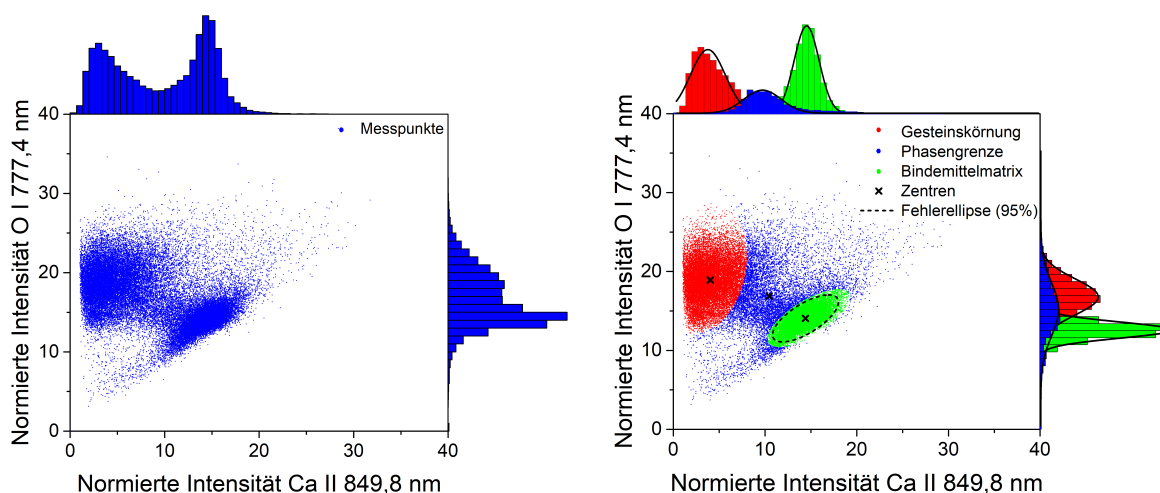


Abb. 4.10: Merkmalsraum durch Verwendung der normierten Intensitäten von Calcium und Sauerstoff (rechts) und Ergebnis der Clusteranalyse repräsentiert durch die drei Klassen „Gesteinskörnung“, „Bindemittelmatrix“ und „Phasengrenze“ (links).

Durch die Anwendung des EM-Algorithmus wurden innerhalb der Eingangsdaten X zwei normalverteilte Klassen und eine asymmetrisch verteilte Klasse (positive Schiefe⁴) ermittelt. Diese Klassen konnten als „Gesteinskörnung“, „Phasengrenze“ und „Bindemittelmatrix“

³Ein Merkmalsraum ist ein mathematischer Raum der Objekte und deren Eigenschaften (= Merkmale) in Beziehung setzt. Die hier verwendeten Merkmale beziehen sich auf die Linienintensitäten; engl. feature space

⁴Schiefe beschreibt eine statistische Kennzahl zur Beschreibung einer asymmetrischen Wahrscheinlichkeitsverteilung; engl. Skewness

identifiziert werden und beschreiben die unterschiedlichen Phasenanteile der untersuchten Mörtelprobe. Die Fehlerellipse in Abbildung 4.10 beschreibt dabei 95 % der Daten innerhalb der Klasse „Bindemittelmatrix“. Die Histogramme entlang der Abszisse und Ordinate beschreiben dabei wieder die Verteilungen der identifizierten Klassen. Unter der ausschließlichen Berücksichtigung der Messdaten aus der Klasse „Zement“ wurden die nicht relevanten Daten der Gesteinskörnung aus dem Datensatz ausgeschlossen. Als Ergebnis konnte die zweidimensionale Intensitätsverteilung der Bindemittelmatrix dargestellt werden. Nach detaillierter Auswertung der Messungen durch die PCA in Abbildung 4.8 hat sich gezeigt, dass sich die Elementkombinationen Ca/O und Ca/Si für den Ausschluss der Gesteinskörnung eignen. Dafür ist ein Betonquerschnitt, welcher in folgender Abbildung dargestellt ist, mit LIBS gemessen und die Elementverteilungen von Calcium und Sauerstoff zweidimensional dargestellt.

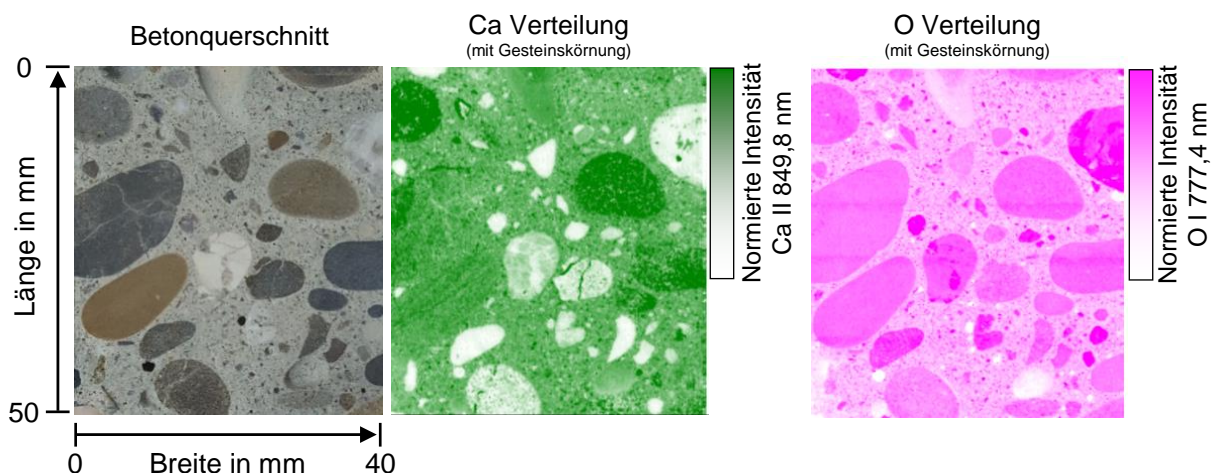


Abb. 4.11: Foto einer Betonquerschnittsfläche (links) und mit LIBS gemessene zweidimensionale Intensitätsverteilungen von Calcium und Sauerstoff (mitte und rechts).

In der Intensitätsverteilung von Calcium zeigt sich die unterschiedliche Gesteinskörnung in der Betonprobe. Einige Gesteinskörnungen zeigen keine Intensität von Calcium wie z.B. Quarz. Manche wie z.B. Basalt weisen lediglich eine geringe Intensität und andere wie z.B. Kalkstein eine hohe Intensität. Anhand der Intensitätsverteilung von Calcium gemessen an einer Betonprobe in Abbildung 4.11 zeigt sich die Problematik der Verwendung von Grenzwerten für den Ausschluss der Gesteinskörnung in den LIBS-Messungen. Aus diesem Grund wird für die objektive Auswertung der EM-Algorithmus verwendet. Die folgende

Abbildung zeigt das Ergebnis des Clusterings, wodurch erneut drei Klassen zugeordnet werden konnten, um die Heterogenität zu berücksichtigen.

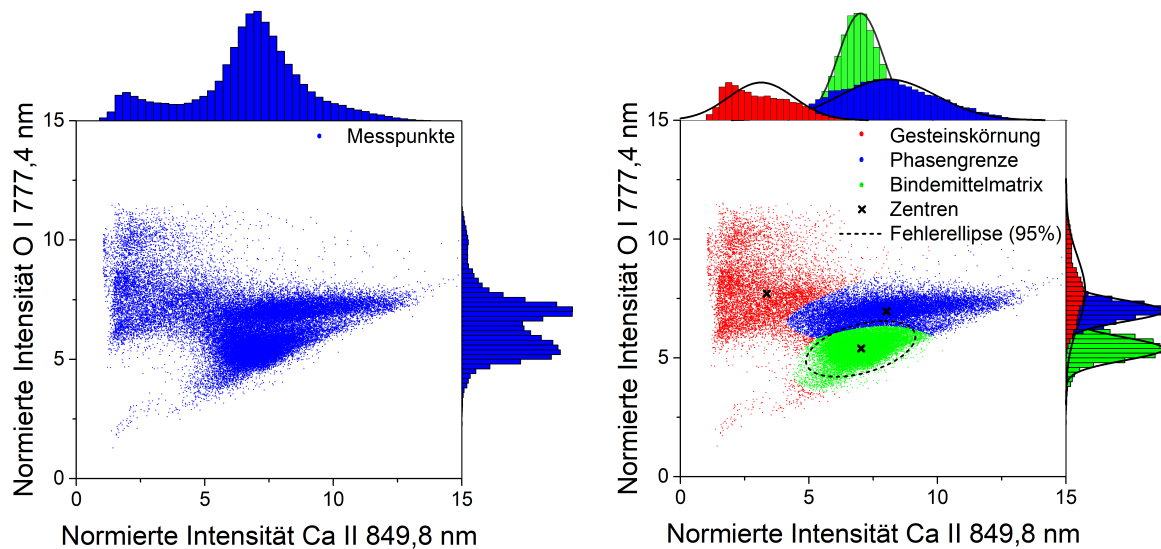


Abb. 4.12: Merkmalsraum durch die Korrelation der normierten Intensitäten von Calcium und Sauerstoff (links) sowie das Ergebnis nach dem Clustering durch den EM-Algorithmus (rechts).

Die nicht normalverteilte Klasse der Gesteinskörnung ist zurückzuführen auf verschiedene Arten von Gesteinskörnung. Des Weiteren zeigt das Ergebnis eine breit verteilte Klasse der Phasengrenze, was durch die Variation der Intensität von der Calciumlinie verursacht wird, da stets ein Gemisch aus Zement und feiner Gesteinskörnung verdampft wird.

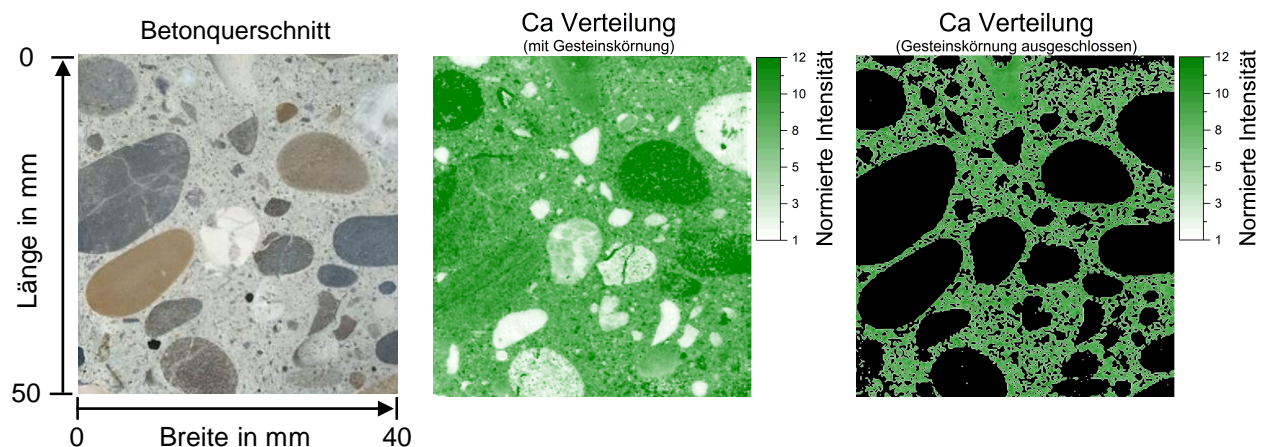


Abb. 4.13: Foto einer Betonquerschnittsfläche (links) und zweidimensionale Intensitätsverteilungen von Calcium ohne die Berücksichtigung der Gesteinskörnung (mitte) und mit ausgeschlossener grober Gesteinskörnung (rechts).

Zudem liegen die Klassen der Phasengrenze und der Bindemittelmatrix nahe beieinander. Unter Vernachlässigung aller Messpunkte (Spektren), die nicht der Klasse der Bindemittelmatrix zugeordnet wurden, konnte die Gesteinskörnung ausgeschlossen werden und wurde folgend in schwarz dargestellt (siehe Abbildungen 4.13 und 4.14). Auf diese Weise kann die zweidimensionale Cl-Verteilung auf die Bindemittelmatrix bezogen werden. Die folgende Abbildung zeigt den Vergleich von Chlorid-Eindringprofilen mit und ohne den Ausschluss der Gesteinskörnung.

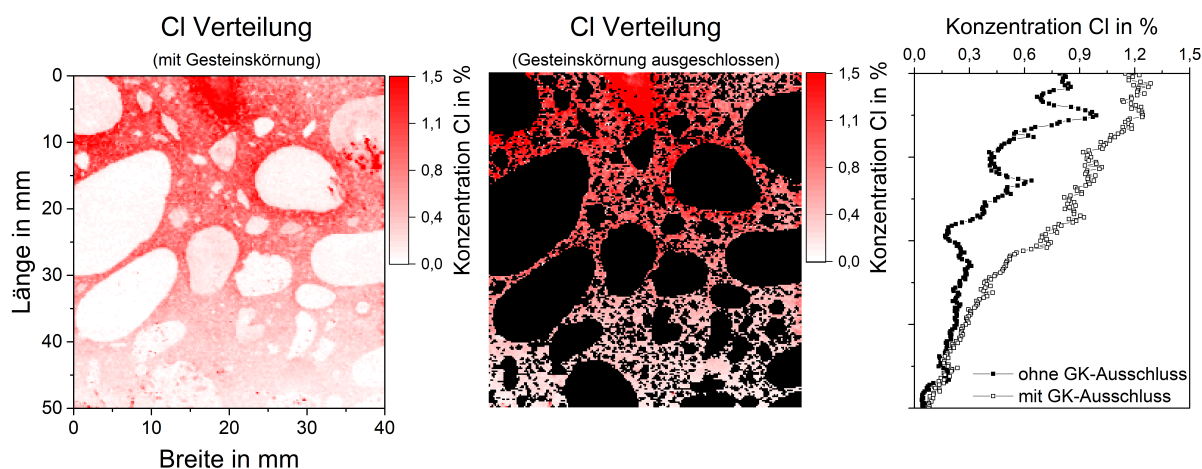


Abb. 4.14: Ergebnis der LIBS-Analyse an einer Betonquerschnittsfläche ohne Berücksichtigung der Gesteinskörnung (links) und mit ausgeschlossener Gesteinskörnung (mitte). Vergleich der Eindringprofile für Chlorid mit und ohne dem Gesteinskörnungsausschluss (rechts).

Durch das zeilenweise Mitteln der quantitativen Chloridwerte mit LIBS kann aus den zweidimensionalen Verteilungen ein Eindringprofil extrahiert werden. Um den Einfluss der Gesteinskörnung bewerten zu können, werden zum einen alle Messwerte in einer Zeile inklusive der Gesteinskörnung (siehe Abbildung 4.14; ohne GK-Ausschluss) und zum anderen alle übrigen Messwerte nach dem Gesteinskörnungsausschluss (siehe Abbildung 4.14; mit GK-Ausschluss) gemittelt. Die unterschiedlichen Profile zeigen den Einfluss der Gesteinskörnung auf die Bewertung der Chloridbelastung einer Betonprobe. Da die Gesteinskörnung keine Chloridkonzentration aufweist verfälschen diese das Ergebnis signifikant. Um die Chloridkonzentration bezogen auf den Zement bzw. Bindemittelanteil angeben zu können, wird im nachfolgenden der Einfluss der nicht trennbaren feinen Gesteinskörnung untersucht.

4.1.2 Ermittlung der lateralen Auflösungsgrenze für das 2D-Mapping

Durch ein punktwises Verfahren mit einem Scanner werden mit LIBS zweidimensionale Intensitätsverteilungen gemessen. Begrenzt durch den Laserspotdurchmesser liegt eine systemabhängige laterale Auflösungsgrenze vor, die im weiteren als apparative Auflösungsgrenze bezeichnet wird. Die Bestimmung dieser Auflösungsgrenze für die LIBS-Messung ist notwendig, um den Anteil der ausgeschlossenen Gesteinskörnung statistisch genau angeben zu können. Es kann nur die Gesteinskörnung mit einer Korngröße d_{GK} zuverlässig ausgeschlossen werden die größer ist als der Laserspotdurchmesser d_{L} . Für die experimentelle Bestätigung dieser Grenze wurden die in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Proben mit dem LIBS-System gemessen. Dabei ermöglichte die Verwendung von Proben mit kleiner werdender Korngröße der Gesteinskörnung die Ermittlung einer Auflösungsgrenze im Kontext der Betonevaluierung mit LIBS. Der Anteil an Gesteinskörnung in den Proben beträgt jeweils ca. 67 %, wonach bei Betrachtung einer repräsentativen Querschnittsfläche dementsprechend viele Messpunkte ausgeschlossen werden sollten. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch je drei farbkodierte Intensitätsverteilungen von Silizium und Calcium gemessen an Proben mit unterschiedlicher Korngröße. Für die Messungen wurde eine Fläche von 10 mm x 10 mm mit einem Punktabstand von 0,1 mm x 0,1 mm und einem Laserspotdurchmesser von $d_{\text{L}} \approx 150 \mu\text{m}$ ausgewählt. Somit überlappen sich die einzelnen Messpunkte und bilden die Gesteinskörnung gut ab. Für jede Probe wurden 10.000 Spektren aufgenommen, die im Anschluss mit Hinblick auf ihre jeweilige Klassenzugehörigkeit bewertet worden sind. Die Messfläche an den Proben P10a bis P10d reduzierte sich aufgrund der kleineren Probengröße auf 3 mm x 3 mm und 900 aufgenommenen Spektren.

Der Ausschluss der Gesteinskörnung durch die Anwendung des EM-Algorithmus lieferte die Abbildung 4.16 dargestellten Verteilungen. Ausgeschlossene Daten sind innerhalb der zweidimensionalen Intensitätsverteilung schwarz dargestellt und sind für weitere Analysen nicht weiter berücksichtigt worden.

Um eine statistisch abgesicherte Quantifizierung von schädigenden Elementen bezogen auf die Bindemittelmatrix im Beton zu ermöglichen, wurde die Güte des Ausschlusses bewertet. Dazu wurden die Messdaten für Calcium und Silizium der Proben mit einer mittleren Korngröße von $d_{\text{mean}} = 1 \text{ mm}$ (P3), $d_{\text{mean}} = 0,4 \text{ mm}$ (P6) und $d_{\text{mean}} < 0,1 \text{ mm}$ (P10c)

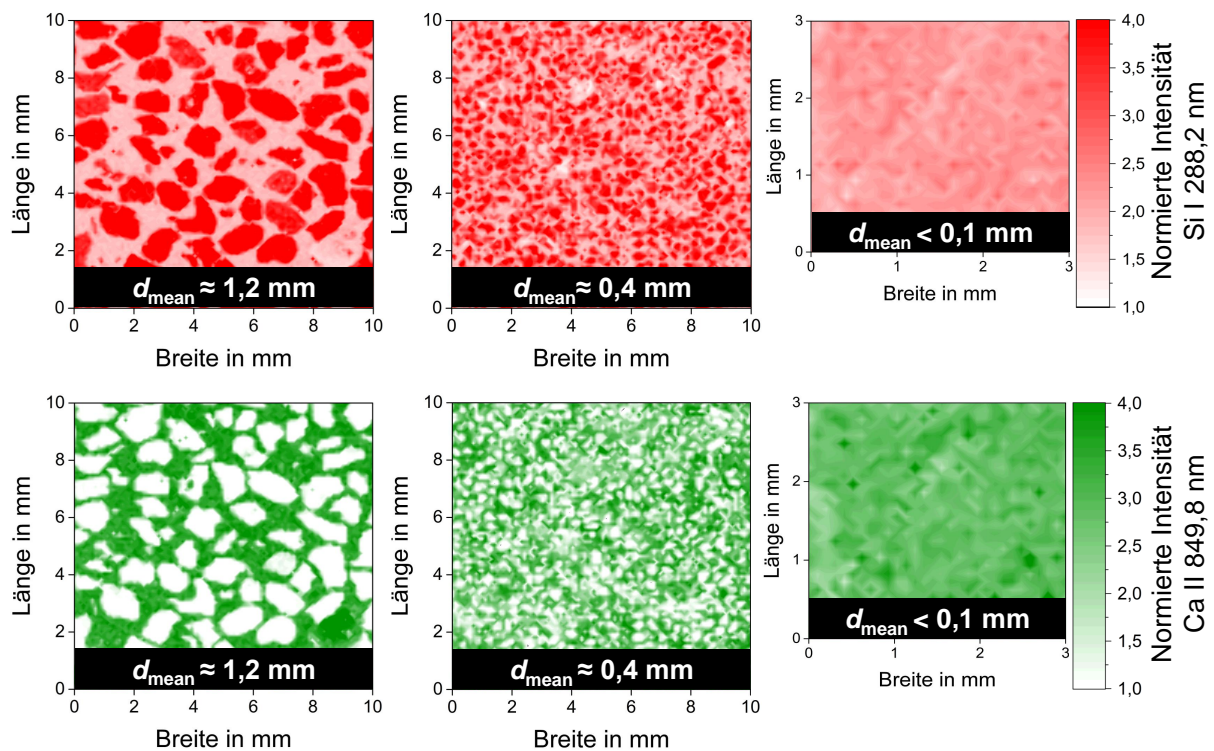


Abb. 4.15: Intensitätsverteilung von Silizium (oben) und Calcium (unten) von jeweils drei Proben mit kleiner werdender Korngröße (von links nach rechts).

aus Abbildung 4.15 zunächst mit Hilfe von Histogrammen dargestellt. Die Probe P3 zeigte aufgrund der groben Gesteinskörnung eine bimodale Verteilung mit zwei eindeutig getrennten Maxima wie bereits in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Probe P6, welche eine kleinere Korngröße aufweist, zeigt dass sich die Maxima verringert haben und es bildet sich eine breite Verteilung. Die Probe P10c mit einer Korngröße kleiner als der Laserspotdurchmesser weist nur noch eine unimodale Verteilung mit einem Maximum auf. In diesem Fall war eine Trennung zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix nicht möglich. Die folgende Abbildung zeigt verschiedene Histogramme für die Elemente Calcium und Silizium. Bei Betrachtung aller Messdaten sind die unterschiedlichen Verteilungen zu sehen. Die Güte für die Trennung der Messdaten in die Klassen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix ist mithilfe der Histogramme statistisch ausgewertet worden.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass ein Maß für die Trennung zwischen Makro- und Mikro-Heterogenität ermittelt werden konnte. Die apparative lateralen Auflösungsgrenze der LIBS-Messung mit einer Grenzkorngröße R_{Het} wurde für das in dieser Arbeit verwendete LIBS-System auf ca. 300 μm oder auch $R_{\text{Het}} \geq 2d_L$ festgelegt. Eine Gesteinskörnung

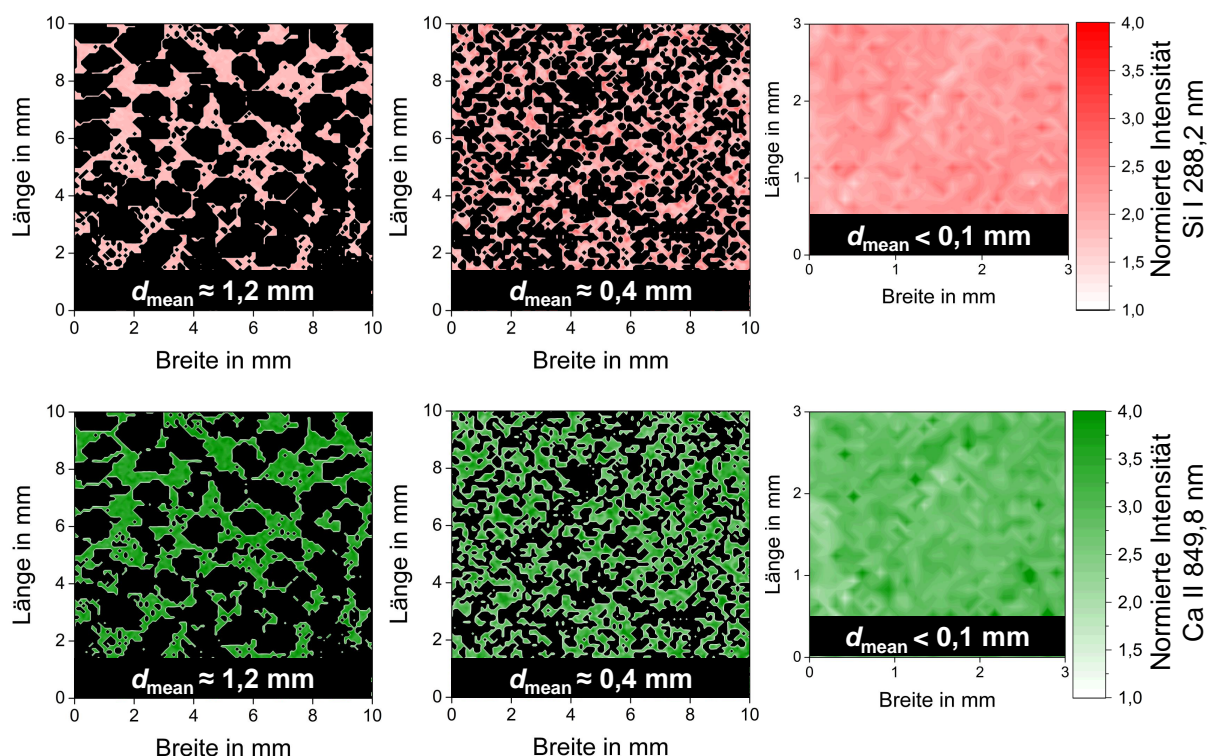


Abb. 4.16: Intensitätsverteilung von Silizium und Calcium mit ausgeschlossener Gesteinskörnung (schwarze Punkte) an den Proben P3, P6 und P10c.

größer als $300\text{ }\mu\text{m}$ kann somit statistisch abgesichert (95 % Konfidenzintervall) als solche identifiziert und vom Datensatz ausgeschlossen werden. Der Bereich zwischen $300\text{ }\mu\text{m}$ und $150\text{ }\mu\text{m}$, in dem der Laserspotdurchmesser ungefähr der Korngröße entspricht, wurde als Grenz-Heterogenität definiert mit $R_{\text{Het}} \approx d_L$. In diesem Bereich ist eine Trennung der verschiedenen Feststoffphasen im Beton noch möglich, allerdings ohne statistische Signifikanz. Die Gesteinskörnung, die kleiner als der Laserspotdurchmesser ist, ist basierend auf diesen Ergebnissen der Mikro-Heterogenität zugeordnet worden. In Tabelle 4.1 ist das Ergebnis der Validierung, unter Verwendung von Clustering, dargestellt. Zum Vergleich wurde die Auswertung, unter Verwendung eines Grenzwertes für Silizium (Ausschluss der Spektren für die Bedingung das die normierte Intensität (SUV) von Si I 288,2 nm < 2 ist), aufgelistet.

Die Validierung für den Ausschluss der Gesteinskörnung durch die Verwendung von Clustering oder mittels Grenzwerte hat gezeigt, dass mit jeweils beiden Methoden eine Trennung von Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix möglich ist. Der Anteil an ausgeschlossener Gesteinskörnung stimmt näherungsweise mit der Probenzusammensetzung (Anteil

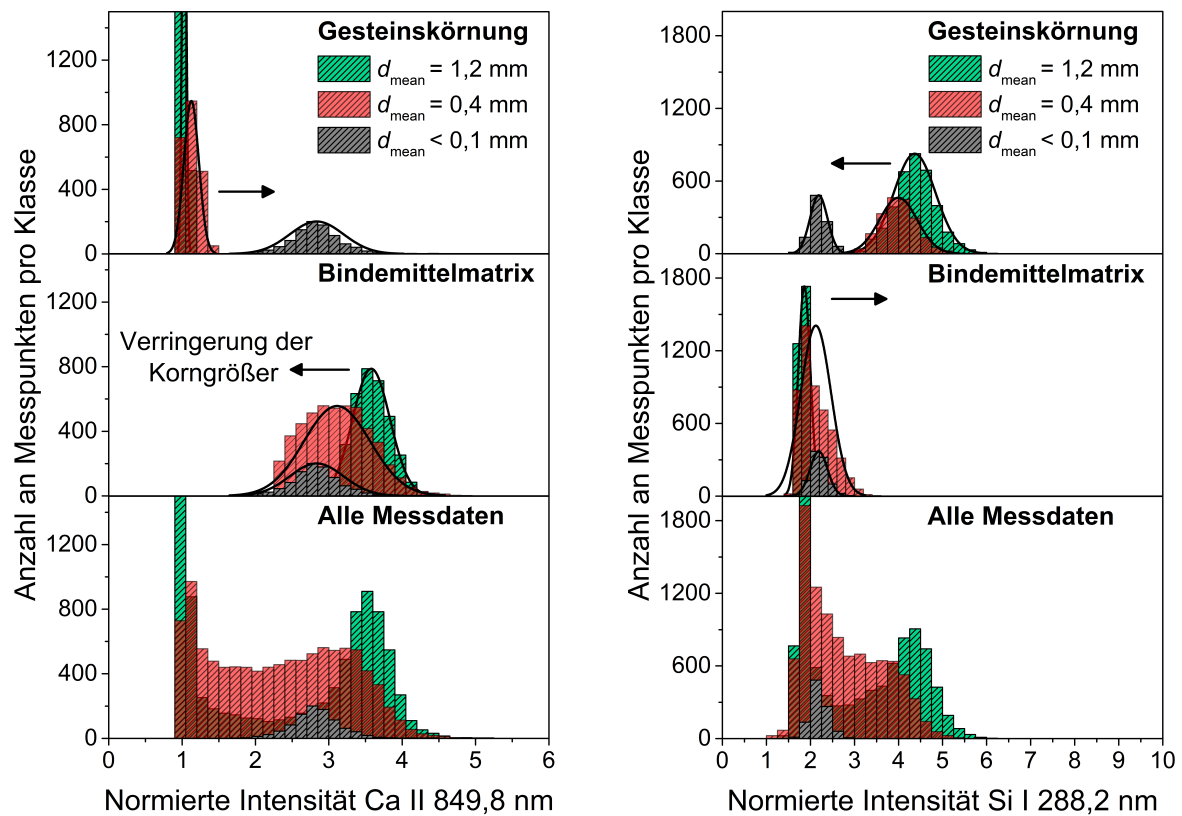


Abb. 4.17: Histogramme der Messdaten von Calcium und Silizium für die Proben mit einer mittleren Korngröße von $d_{\text{mean}} = 1,2 \text{ mm}$ (P3), $d_{\text{mean}} = 0,4 \text{ mm}$ (P6) und $d_{\text{mean}} < 0,1 \text{ mm}$ (P10c). Der Übergang von einer bimodalen Verteilung bei großer Korngröße in eine unimodale Verteilung bei einer kleinen Korngröße ist bei der Betrachtung aller Messdaten zu sehen (unten links und rechts).

an Gesteinskörnung in den Proben ca. 67%) überein. Bei der Anwendung eines empirisch festgelegten Grenzwertes für den Ausschluss der Gesteinskörnung erhöht sich, mit kleiner werdender Korngröße der Gesteinskörnung, der ausgeschlossene Anteil aufgrund der überlagerten Verteilungen (siehe Histogramme in Abbildung 4.17). Die Verschiebung der Maxima in den Histogrammen lässt sich durch die homogenere Ablation des Phasengemisches erklären, was im Folgenden detailliert diskutiert wird.

Ab einer Grenzkorngröße R_{Het} kann nur noch eine Klasse durch den Merkmalsraum erkannt werden. Das bedeutet, dass die Feststoffphasen nicht eindeutig getrennt werden können und das laserinduzierte Plasma stets ein Phasengemisch aus Bindemittelmatrix und Mehlkorn verdampft. In diesem Fall können das Clustering als auch ein subjektiver Grenzwert nicht weiter eingesetzt werden.

Tab. 4.1: Validierung zum Ausschluss der Gesteinskörnung mittels Clustering und Grenzwerten von normierten Intensitäten.

| | | EM-GMM-Clustering | | SUV-Werte |
|-----------------------------------|---------|-------------------|----------------------------|---------------|
| | # Probe | Korngröße in mm | Ausgeschlossene Daten in % | |
| Makro-Heterogenität | P1 | 1,6 - 2,0 | 63,9 | 62,5 |
| | P2 | 1,4 - 1,6 | 68,7 | 69,3 |
| | P3 | 1,0 - 1,4 | 63,4 | 63,6 |
| | P4 | 0,7 - 1,0 | 61,9 | 61,1 |
| | P5 | 0,5 - 0,7 | 63,0 | 67,0 |
| | P6 | 0,3 - 0,5 | 65,1 | 73,6 |
| Grenz- | P7 | 0,2 - 0,3 | 59,9 | 81,6 |
| | P8 | 0,18 - 0,2 | 65,9 | 88,3 |
| | P9 | 0,12 - 0,18 | 71,2 | 77,8 |
| Mikro- | P10a | 0,07 - 0,09 | - | - |
| | P10b | 0,04 - 0,07 | - | - |
| | P10c | 0,02 - 0,04 | - | - |
| Mittlerer Ausschluss (P1 bis P6) | | | 64,3 % | 66,2 % |
| Standardabweichung (SD) | | | 3,1 % | 8,6 % |
| Relative Standardabweichung (RSD) | | | 4,8 % | 12,9 % |

Abweichungen in den Werten für den mittleren Ausschluss resultierten aus der Unsicherheit der Repräsentativität der untersuchten Querschnittsfläche. Ein Vergleich zwischen den Merkmalsräumen in Abbildung 4.18 an einer Probe mit großer Korngröße gegenüber dem Laserspotdurchmesser (Probe P3; $d_{\text{mean}} \approx 1,2 \text{ mm}$) und einer Probe mit kleiner Korngröße gegenüber dem Laserspotdurchmesser (Probe P10c; $d_L < 0,1 \text{ mm}$) zeigt, dass die Daten bei einer zu kleinen Korngröße nicht mehr zuverlässig getrennt werden können. Die umhüllende Fehlerellipse kennzeichnet dabei den Bereich der Datenmatrix mit einem Konfidenzintervall von 95 %. Der Vorteil des EM-Clusterings im Vergleich zur Verwendung von Grenzwerten liegt in der Objektivität und Reproduzierbarkeit der Auswertung.

Die Ergebnisse beschreiben die Strategien zur Berücksichtigung der Mehrphasenproblematik sowie die Bestimmung der apparative Auflösungsgrenze der LIBS-Messung. Es ist

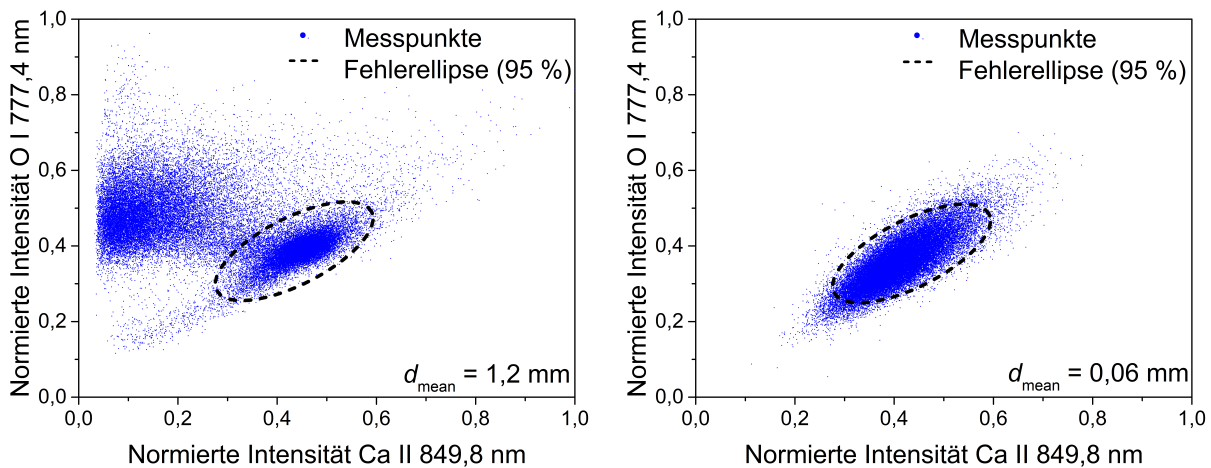


Abb. 4.18: Zwei Merkmalsräume für Proben mit unterschiedlicher Korngröße; Probe P3 mit $d_{\text{mean}} = 1,2 \text{ mm}$ (links) und Probe P10c mit $d_{\text{mean}} = 0,06 \text{ mm}$ (rechts). Die Fehlerellipse kennzeichnet den Bereich um die Klasse „Bindemittelmatrix“.

die Notwendigkeit der Vorablation durch mehrere Laserpulse zur Verringerung der Oberflächenverunreinigung an der Probenoberfläche aufgezeigt worden. Mit geeigneten Messstrategien wurden die hergestellten Proben mit kleiner werdender Korngröße der Gesteinskörnung mittels LIBS analysiert. Auf den Erkenntnissen der statistischen Untersuchungen ist zudem eine LIBS-spezifische Auflösungsgrenze mit $R_{\text{Het}} \geq 2d_L$ für die Betonanalyse bestimmt worden. Basierend darauf erfolgte eine Unterteilung der Heterogenität in drei Bereiche. Lediglich die Gesteinskörnung im Bereich der Makro-Heterogenität konnte zuverlässig ausgeschlossen werden. Der Bereich der Grenz- und Mikro-Heterogenität beschreibt dabei den, durch die LIBS-Messung nicht trennbaren Anteil, an feiner Gesteinskörnung im Mörtel- bzw. Beton. Die erfolgreiche Trennung der groben Gesteinskörnung von der Bindemittelmatrix mit Mehlkornanteil durch LIBS erlaubte eine Betrachtung der verschiedenen Betonphasen. Aufgrund der Trennung wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Einfluss des Mehlkornanteils auf die quantitative Analyse untersucht.

4.2 Einfluss der Korngröße auf die quantitative Analyse

Die Verwendung von Materialien mit unterschiedlicher Korngröße im Beton führt zu einem heterogenen Werkstoff. Für eine zuverlässige Elementanalyse mit LIBS ist daher die Kenntnis um mögliche Einflussfaktoren daraus auf die Messung wichtig. Da die Korngröße einen zentralen Parameter in der Baustofftechnologie darstellt, wird der Einfluss im Folgenden systematisch erfasst.

Zur Untersuchung des Einflusses der Mikro-Heterogenität, also den mit LIBS nicht trennbaren Anteil an Gesteinskörnung im Beton, auf die elementspezifische Emission sind die Probensets mit groben Quarzsand (S1) bis hin zu feinem Silikastaub (S4) herangezogen (siehe Tabelle 3.7 und Abbildung 3.16). Jeder Pressling wurde mit einer Fläche von 20 mm x 20 mm und einer Auflösung von 0,2 mm x 0,2 mm gemessen, sodass 10.000 Spektren pro Probe aufgenommen wurden. In den folgenden Abbildungen sind zwei Presslinge mit jeweils unterschiedlicher Korngröße sowie deren zugehörigen LIBS-Ergebnisse am Beispiel von Silizium dargestellt. Beide Presslinge beinhalten ein Verhältnis zwischen Zement und Gesteinskörnung von 1:1. Im Fall A beträgt die mittlere Korngröße $d_{\text{mean}} = 0,41$ mm und im Fall B $d_{\text{mean}} = 0,03$ mm.

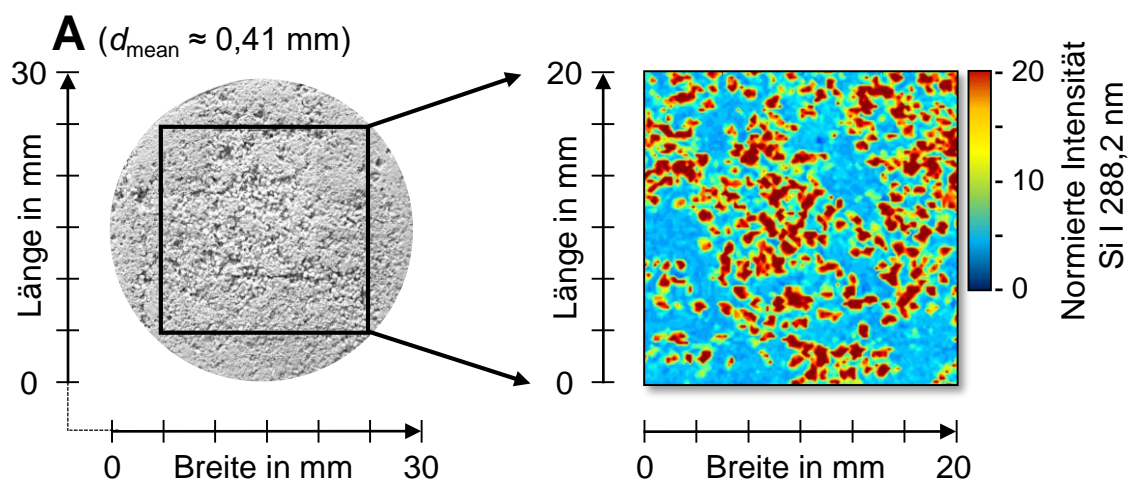


Abb. 4.19: Fotos der Probenoberfläche des Presslings mit Quarzsand (links) und zugehörige Auswertungen von Silizium Si I 288,2 nm der LIBS-Messungen (rechts).

Es hat sich gezeigt, dass im Fall A aus Abbildung 4.19, unter Verwendung einer Korngröße größer als der des Laserspotdurchmessers, eine Trennung der Gesteinskörnung vom Zement möglich war.

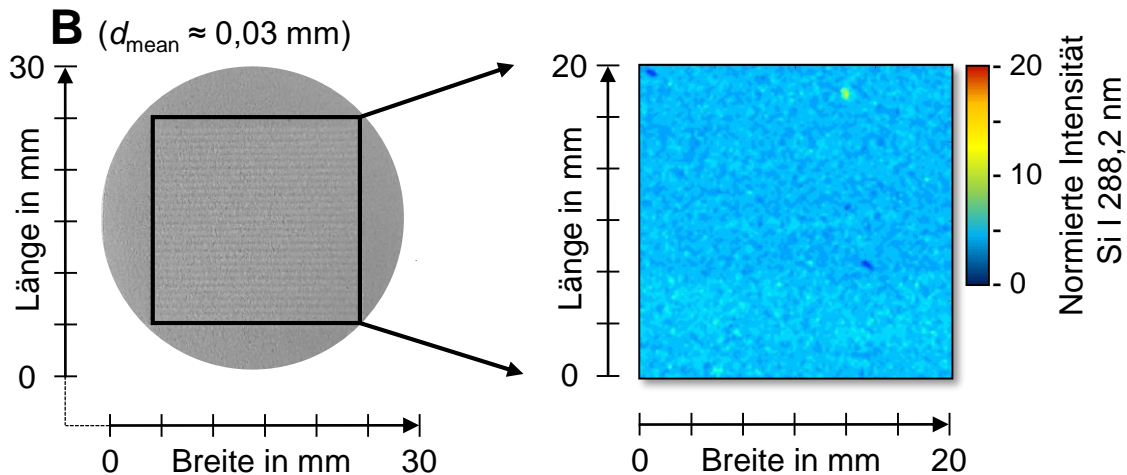


Abb. 4.20: Fotos der Probenoberfläche des Presslings mit Quarzmehl (links) und zugehörige Auswertungen von Silizium Si I 288,2 nm der LIBS-Messungen (rechts).

Der Fall B in Abbildung 4.20 zeigt lediglich eine mittlere Intensität von Silizium des Phasengemisches aus dem Anteil der mit LIBS nicht trennbaren feinen Gesteinskörnung und dem Zement und beschreibt damit die Mikro-Heterogenität. Für die weiteren Untersuchungen wurden Proben mit definiertem Mischungsverhältnis von Zement und Quarzmehl bzw. Silikastaub verwendet, welche eine variierende Mehlkornzusammensetzung darstellen. Durch den Vergleich der mittleren Intensitäten der unterschiedlichen Spektrallinien konnte der Einfluss der verschiedenen Mischungen und Korngrößen untersucht werden. Die mit LIBS untersuchten Proben der Probensets mit Quarzmehl (S2) und mit Silikastaub (S4) aus Tabelle 3.7 repräsentieren zwei entscheidende Fälle der Mikro-Heterogenität.

1. Probenset S2: Die Korngröße von Quarzmehl und Zement ist gleich groß;
mit $d_L > (d_{GK} \approx d_{CEM})$
2. Probenset S4: Die Korngröße des Silikastaubes ist kleiner als die des Zements;
mit $d_L > (d_{GK} \ll d_{CEM})$

Die verwendeten Bestandteile Quarzmehl, Silikastaub und Zement waren jeweils kleiner als der Laserspotdurchmesser, variierten aber in ihrer Größe und ihres Mischungsverhältnisses zueinander entsprechend der jeweiligen Partikelgrößenverteilung aus Tabelle 3.4.

Zunächst sind die stellvertretenden Matrixelemente Calcium, Magnesium und Silizium ausgewertet worden, indem die maximalen Intensitäten der Spektrallinien und die auf den Untergrund normierten Intensitäten (SUV-Werte) analysiert wurden. Aus den aufgenommenen 10.000 Spektren wurden im Anschluss mittlere Intensitäten mit zugehörigen Standardabweichungen ermittelt. Die spektrale Intensität der atomaren Calciumlinie bei Ca I 422,7 nm in Abhängigkeit der Mischung ist in folgender Abbildung exemplarisch dargestellt.

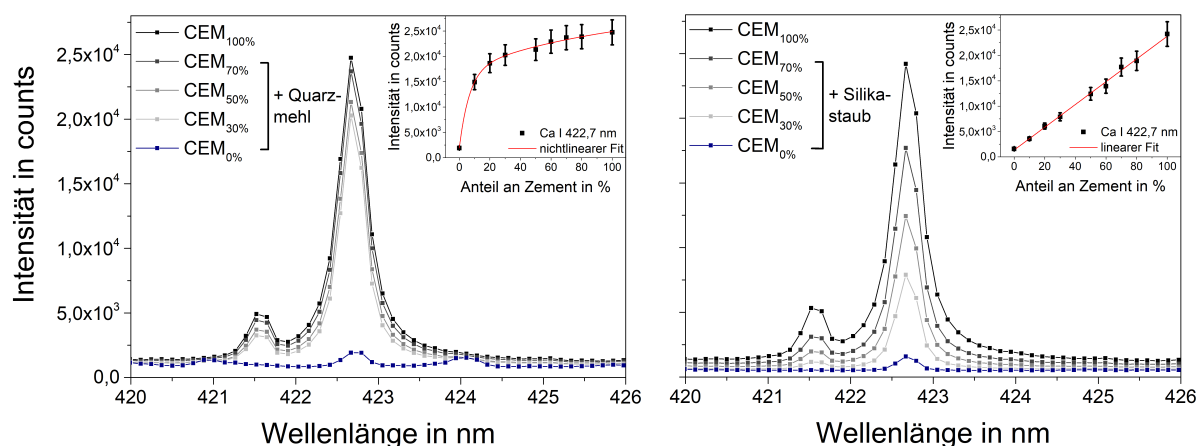


Abb. 4.21: Spektraler Ausschnitt der atomaren Calciumlinie bei Ca I 422,7 nm für das Probenset S2 mit Quarzmehl (links) und S4 mit Silikastaub (rechts).

In den eingebetteten Diagrammen in Abbildung 4.21 ist die maximale Linienintensität in Abhängigkeit des Zementanteils dargestellt. Die geringen Standardabweichungen lassen auf eine homogene Verteilung der verschiedenen Probebestandteile schließen (relative Standardabweichung kleiner 10 %). Im Fall einer gleichgroßen Korngröße von Zement und Gesteinskörnung (Probenset S2), zeigt die atomare Linie einen nichtlinearen Anstieg mit zunehmenden Zementanteil, wohingegen bei der Verwendung einer kleinen Korngröße des Silikastaubs gegenüber dem Zement (Probenset S4) eine lineare Abhängigkeit zu erkennen ist.

Einfluss der Korngröße auf die Emission von Ca, Si und Mg

Die folgenden Abbildungen zeigen den Einfluss auf die maximale Intensität verschiedener Elemente in Abhängigkeit der verwendeten Korngröße und Mischung für das Probenset mit Quarzmehl (S2) und mit Silikastaub (S4). Für jedes Element sind zwei repräsentative Spektrallinien ausgewertet worden, wobei intensive Linien wie beispielsweise die ionischen

Calciumlinien Ca II bei 393,4 nm und 396,8 nm sowie die ionische Magnesiumlinie Mg II bei 280,4 nm aufgrund von Selbstabsorption und Übersteuerung am Detektor vernachlässigt worden sind. Bei einer gleich großen Korngröße von Quarzmehl und Zement ergeben sich die folgenden Intensitätsverläufe in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses.

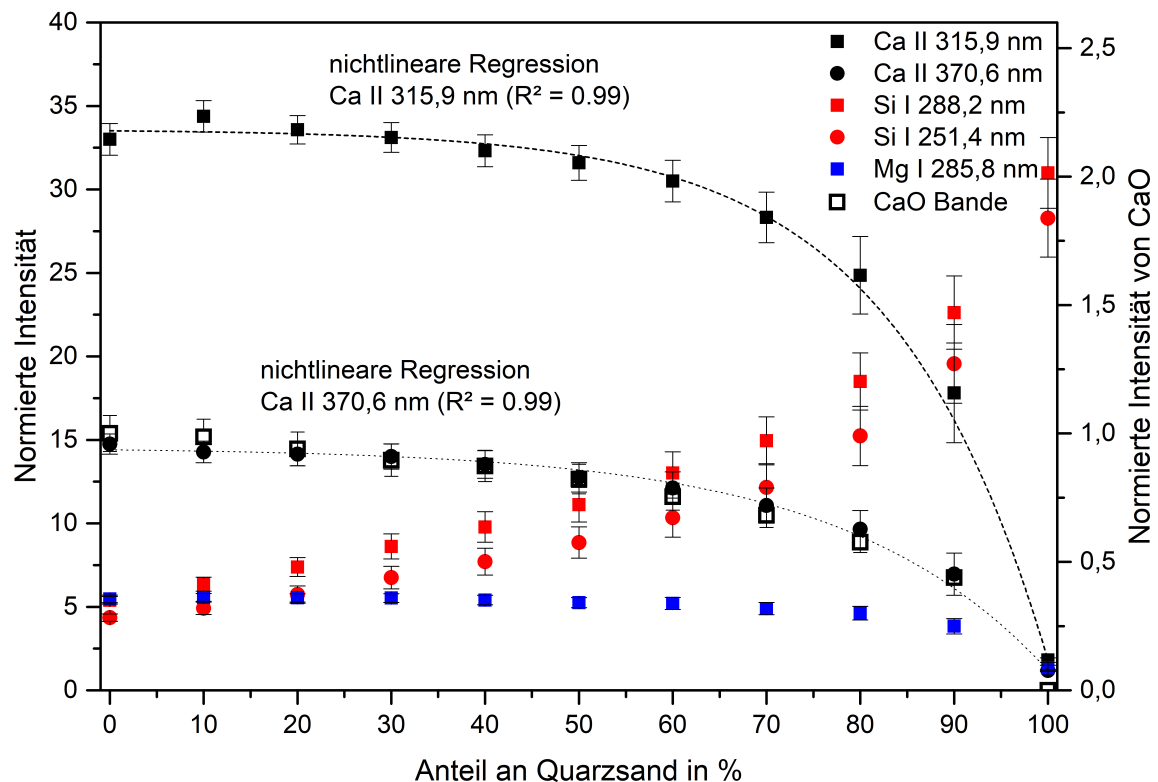


Abb. 4.22: Normierte Intensität in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zwischen Zement und Quarzmehl gemessen am Probenset mit Quarzmehl S2 ($d_{\text{GK}} \approx d_{\text{CEM}}$).

Das nichtlineare Verhalten der Intensitäten von Calcium und Magnesium in Abbildung 4.22 wurde durch eine nichtlineare Regression angenähert. Die Hinzugabe von Quarzmehl zu dem Zementpulver bewirkte nahezu keine Veränderung der mittleren Intensitäten. Bei der Intensität von Silizium lässt sich ein geringer Anstieg in der mittleren Intensität feststellen. Aus den Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass die Verdünnung von Zement mit Quarzmehl bis zu einem Anteil von 50:50 keine Auswirkung auf die Detektion von Zement mit LIBS hat. Die materialspezifischen Unterschiede bewirken, dass die auftreffende Laserstrahlung primär von dem Zement absorbiert wird. Diese Art der selektiven Energieaufnahme wird im Kontext der LIBS-Messung als nicht-stöchiometrische Ablation bezeichnet. Um eine mögli-

che Fehlinterpretation aufgrund von Selbstabsorption zu vermeiden, wurde die molekulare Emission der CaO-Bande um 620 nm ausgewertet. Die Bildung von Molekülemissionen wie z.B. von CaO während der Abklingphase des Plasmas ist weniger anfällig für den Effekt der Selbstabsorption und ist daher als Vergleich Elementemission verwendet worden [59, 72]. Es hat sich eine gute Übereinstimmung zwischen ionischer und molekularer Emission gezeigt.

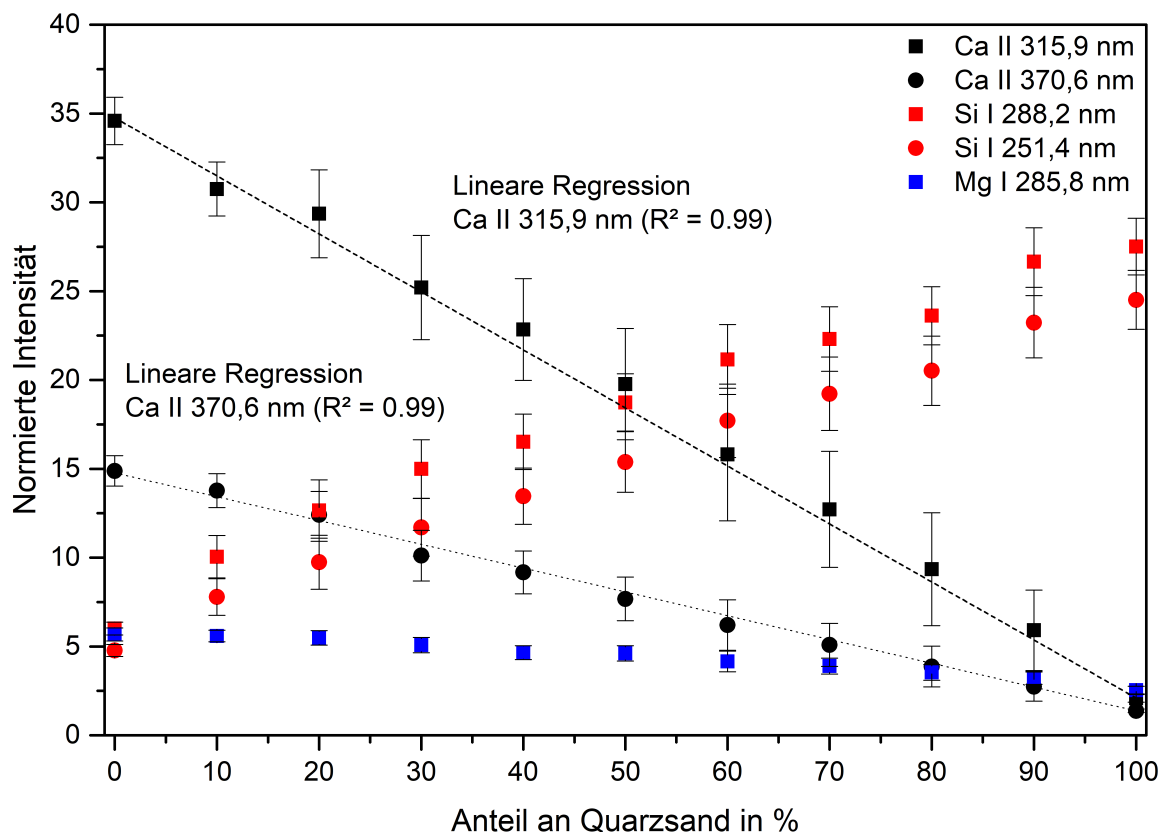


Abb. 4.23: Normierte Intensität in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zwischen Zement und Silikastaub gemessen am Probenet S4 ($d_{GK} \ll d_{CEM}$).

Für den Fall einer kleineren Korngröße des Silikastaubs als der des Zements zeigt sich im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abbildung 4.22 eine lineare Abhängigkeit der spektralen Intensitäten gegenüber dem Mischungsverhältnis zwischen Zement und Silikastaub. Die Linearisierung der Intensitäten infolge einer kleinen Korngröße resultiert aus der gleichmäßigen Verdampfung des homogenisierten Materials und führte zu einer stöchiometrischen Ablation durch den Laserpuls.

Einfluss der Korngröße auf die Cl-Emission

Im Folgenden ist der Einfluss der nicht trennbaren Gesteinskörnung (Mikro-Heterogenität) auf die quantitative Chloridbestimmung analysiert worden. Dazu wurden zunächst die Presslinge der Mischungsreihen mit Quarzmehl (S2) und mit Silikastaub (S4) analysiert. Die Chloridkonzentration beträgt ca. 1 % bezogen auf den Zement (siehe Tabelle 3.7 und Abbildung 3.16). In der folgenden Abbildung sind die normierten Intensitäten der Spektrallinie von Chlor (Cl I 837,6 nm) im Bezug auf das Mischungsverhältnis zwischen Zement und Quarzsand aufgetragen.

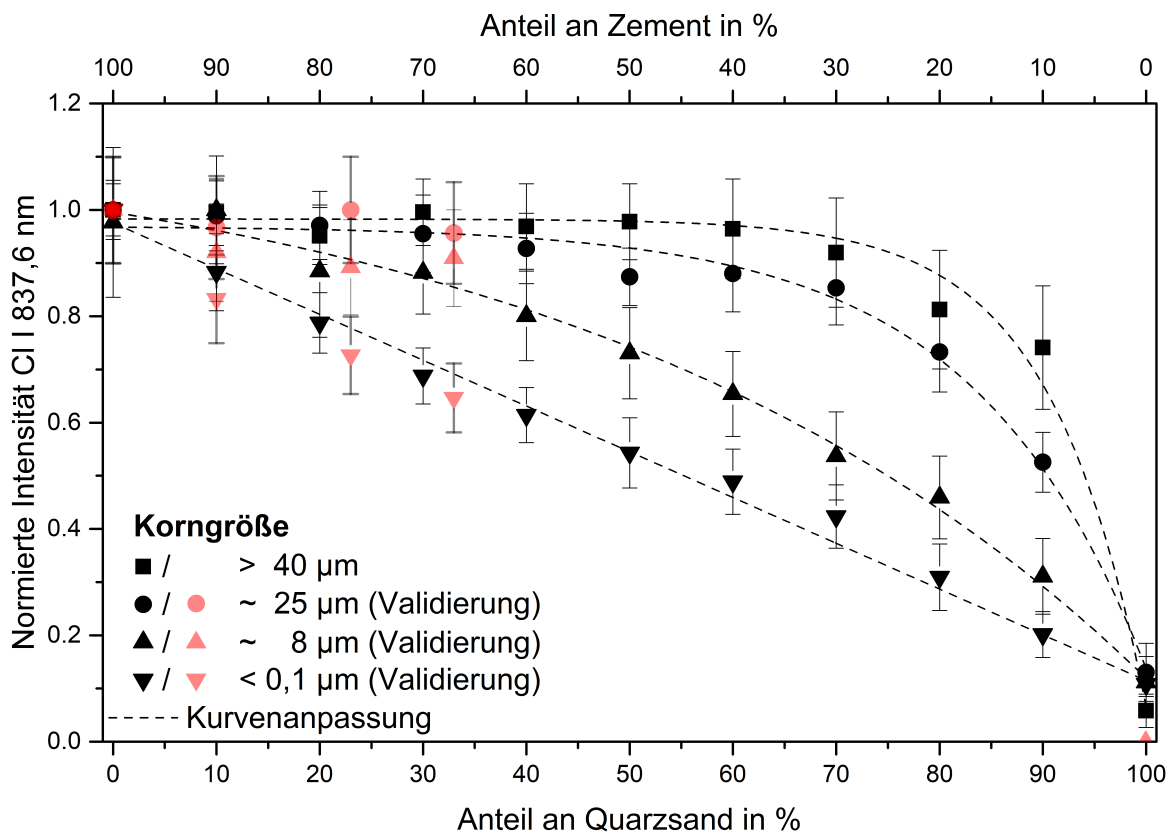


Abb. 4.24: Normierte Intensität von Cl I 837,6 nm in Abhängigkeit der Korngröße und des Mischungsverhältnisses für die Probensets S1 ($d \geq 40 \mu\text{m}$) bis S4 ($d < 0,1 \mu\text{m}$) sowie für die Validierproben S2-Val, S3-Val und S4-Val.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.24 zeigen einen signifikanten Einfluss auf das Cl-Signal in Abhängigkeit der Korngröße der Gesteinskörnung. Dabei zeigt die hinzugegebene Gesteinskörnung mit einer gleichen Korngröße ($d_{\text{GK}} \geq d_{\text{CEM}}$) wie der Zement keinen Effekt auf die Cl-Emission. Die Verwendung von Silikastaub mit Korngröße deutlich kleiner als dem Ze-

ment ($d_{GK} \ll d_{CEM}$) führte zwischen den LIBS-Messungen und den Referenzwerten zu einer linearen Abhängigkeit, was die Erkenntnisse aus den Abbildungen 4.22 und 4.23 bestätigt. Zur Validierung der LIBS-Ergebnisse an den Mischungen mit trockenen Pulvern sind die mit Wasser hydratisierten Validierproben aus Tabelle 4.1 ebenfalls mit LIBS untersucht worden. Diese Proben haben alle die gleiche Materialzusammensetzung; lediglich die Korngröße der hinzugegebenen feinen Gesteinskörnung (Mikro-Heterogenität) unterscheidet sich. Durch eine zweidimensionale Messung konnte die grobe Gesteinskörnung vom Datensatz ausgeschlossen werden und das Cl-Signal der übrigen Spektren bezogen auf den Bindemittelanteil quantifiziert werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4.24 dargestellt und bestätigen das Ergebnis an den Trockenmischungen.

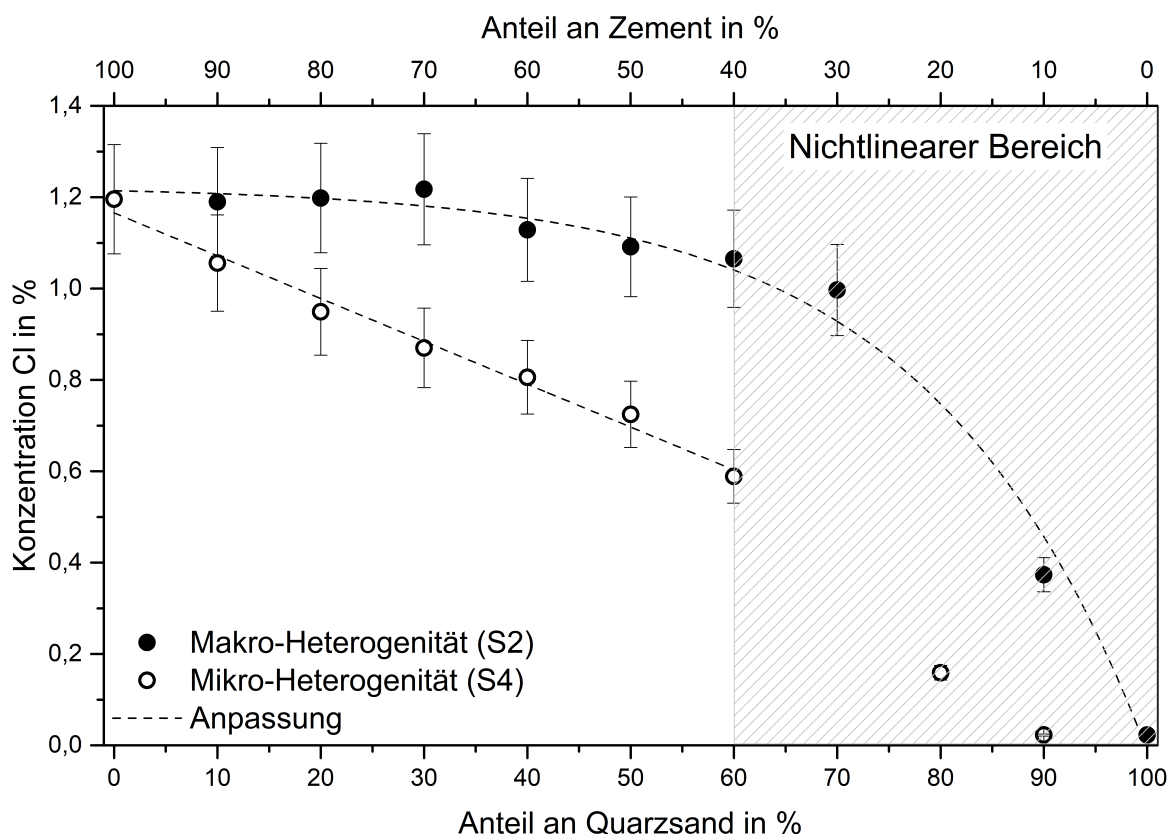


Abb. 4.25: Quantitative Cl-Analyse mittels einem hochenergetischen Nd:YAG-Lasers in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Zement und Gesteinskörnung mit unterschiedlicher Korngröße.

Zur Überprüfung der Energieabhängigkeit wurde ein Teil der zuvor beschriebenen Proben aus den Probensets mit Quarzmehl (S2) und mit Silikastaub (S4) mit einem hochenerge-

tischen Laser (Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$, Pulsenergie $E_p = 220 \text{ mJ}$, Pulslänge $\tau_L = 7 \text{ ns}$) gemessen. Die Abbildung 4.25 stellt die Ergebnisse dar und zeigt eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.24. Die Mischungsreihe zwischen Quarzsand und Zement mit einer gleichen Korngröße weist infolge der nicht-stöchiometrischen Ablation eine gleichbleibende Chloridkonzentration auf. Bei der Verwendung einer kleinen Korngröße der Gesteinskörnung gegenüber dem Zement ist eine direkte Abnahme der Chloridkonzentration zu erkennen. Durch die hohe Pulsenergie des Lasers wurden die Presslinge beschädigt, sodass vereinzelt für die Proben mit einem Anteil an Quarzsand von mehr als 60 % keine reproduzierbaren Messungen mehr durchgeführt werden konnten⁵. Der nichtlineare Bereich mit einem hohen Anteil an Gesteinskörnung in der Mischung ist gekennzeichnet und beschreibt die Verringerung der Elementemission von Cl infolge des zunehmenden Einflusses der Gesteinskörnung.

Aus den zuvor gezeigten Ergebnissen lassen sich wichtige Erkenntnisse für die Baustoffanalytik mit LIBS ableiten. Der Anteil der mit LIBS nicht trennbaren Gesteinskörnung (Grenz-Heterogenität) hat bis zu einem Mischungsverhältnis von 50 % keinen signifikanten Einfluss auf die Elementemission. Aufgrund der nicht-stöchiometrischen Ablation stellt dieser Bereich allerdings kein Problem für die quantitative Baustoffanalyse dar, weil primär die Zementpartikel in das laserinduzierte Plasma überführt werden (selektives Verdampfen der Bindemittelmatrix). Für den konkreten Fall bedeutet das, dass bei einer Bohrmehlanalyse mit LIBS die gemahlene Gesteinskörnung das Ergebnis der Chloridanalyse bis zu einer bestimmten Korngröße (in diesem Fall $d_{\text{GK}} > 30 \mu\text{m}$) nicht beeinflusst. Bei der direkten LIBS-Messung an einem Betonbohrkern kann die grobe Gesteinskörnung durch eine zweidimensionale Messung separiert und die verbleibenden Spektren der Bindemittelmatrix hinsichtlich ihrer Chloridbelastung bewertet werden. Wurde jedoch hochfeine Gesteinskörnung wie z.B. der Silikastaub im Beton verwendet, besteht ein direkter Einfluss auf die Intensitäten der Emissionslinien und muss bei der Ergebnisbewertung berücksichtigt werden.

Da die Verwendung von Quarzmehl und Silikastaub nach verschiedenen Regelwerken und Normen der Betonausführung über den Mehlkornanteil festgelegt ist, ist eine Fallunterschei-

⁵Der hohe Anteil an Gesteinskörnung in der Mischung führte bei der Herstellung der Presslinge zu einer geringen Packungsdichte. Bei den Messungen mit dem Laser löste sich das Pulver aus der Schalung.

derung durchgeführt worden, um den Einfluss auf die späteren LIBS-Ergebnisse im Kontext der Baustoffanalytik einordnen zu können. Entscheidend ist dabei die Anforderung und Zusammensetzung des Mehlkorngehalts, der alle Bestandteile mit einer Körnung kleiner 0,125 mm beschreibt. Der Silikastaubanteil als Füller ist auf maximal 10 % bezogen auf die Gesamtmasse beschränkt. Der Einfluss weiterer feiner Bestandteile wie z.B. die Verwendung von Zusatzstoffen wie Kalksteinmehl, Flugasche oder Pigmenten ist im Zuge dieser Arbeit nicht weiter untersucht worden. Eine Einschätzung über notwendige weiterführende Untersuchungen wird im Ausblick gegeben.

4.3 Verifizierung der LIBS Ergebnisse mit μ -RFA

In dem vorangegangenen Abschnitt ist der Einfluss der Korngröße auf die Elementemission von Chlor mit LIBS gezeigt worden. Zur Verifizierung der LIBS-Ergebnisse aus Abbildung 4.24 wurden an den Presslingen der Probensets S2 ($d_{\text{GK}} \approx d_{\text{CEM}}$) und S4 ($d_{\text{GK}} \ll d_{\text{CEM}}$) Röntgenfluoreszenzmessungen (μ -RFA) durchgeführt. Pro Pressling wurden 100 einzelne Messpunkte mit einem Messraster von 10 x 10 Messpunkten analysiert, die anschließend zu mittleren RFA-Spektren gemittelt worden sind. Die Intensitäten I_{max} der Spektrallinien der RFA-Messungen für die Elemente Calcium und Silizium wurden wie bei den LIBS-Messungen in Abhängigkeit des Anteils an Quarzsand dargestellt (siehe Abbildung 4.26). Basierend auf den RFA-Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die Korngröße keinen Einfluss auf die Elementemission bei RFA hat und die nicht-stöchiometrische Ablation aus der unterschiedlichen Laser-Material-Wechselwirkung bei LIBS resultiert.

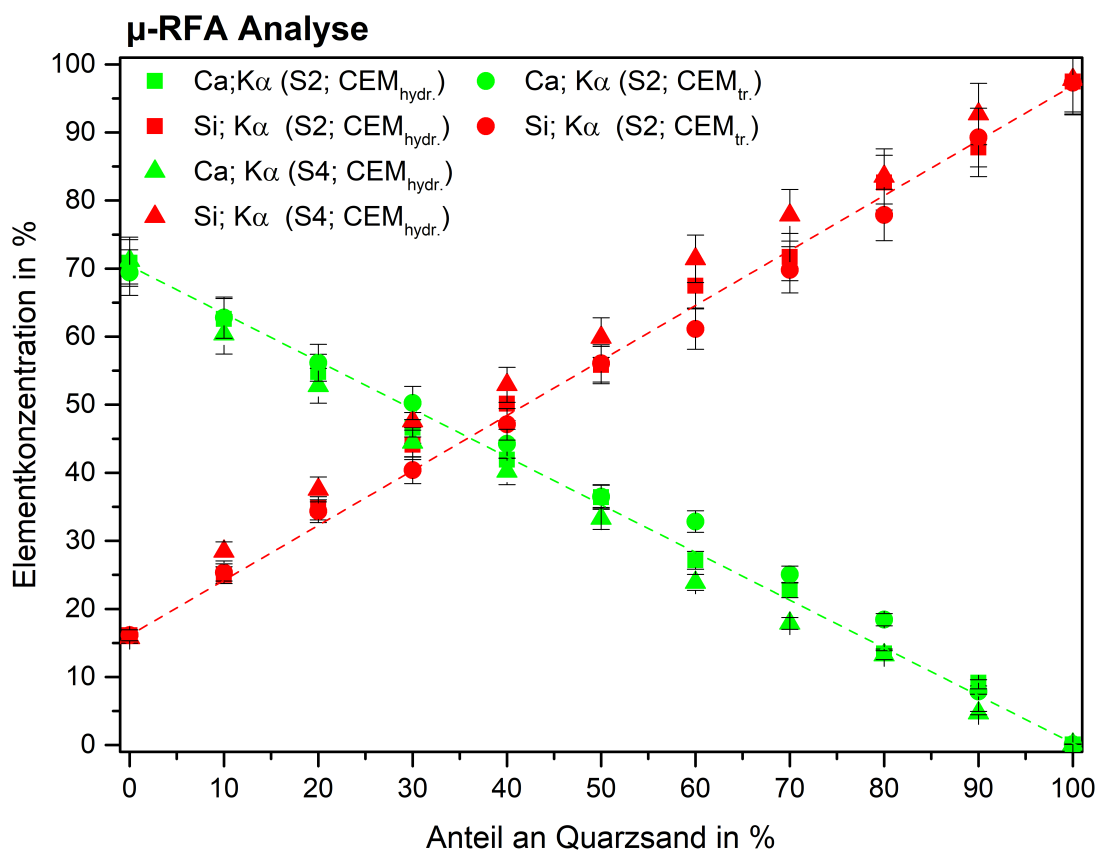


Abb. 4.26: Ergebnis der μ -RFA gemessen an den Presslingen der Mischungsreihen mit Quarzmehl (Probenstet S2) und mit Silikastaub (Probenstet S4).

Des Weiteren erfolgte eine Verifizierung der LIBS-Ergebnisse durch eine zweidimensionale RFA-Analyse an den erhärteten Validierproben. Dazu sind die Validierproben mit einem hohem Quarzmehlanteil (S2-Val-C) und einem hohem Silikastaubanteil (S4-Val-C) im Mehlkorngehalt durch eine zweidimensionale RFA-Messung mit einer Messfläche von 50 mm x 40 mm und einem Messpunktdurchmesser von 50 µm analysiert worden. Die Ergebnisse der orts aufgelösten RFA-Messung sind in folgender Abbildung zu sehen. Die obere Reihe (v.l.n.r.) zeigt die Querschnittsfläche der Probe mit grober Gesteinskörnung sowie Quarzmehl mit gleicher Korngröße wie der Zement in der Bindemittelmatrix. Die untere Reihe (v.l.n.r.) zeigt die Querschnittsfläche der Probe mit dem gleichen Anteil an grober Gesteinskörnung sowie Silikastaub mit einer kleineren Korngröße als der Zement. Für beide Proben sind die zugehörigen farbkodierten Elementverteilungen von Calcium und Silizium zu sehen.

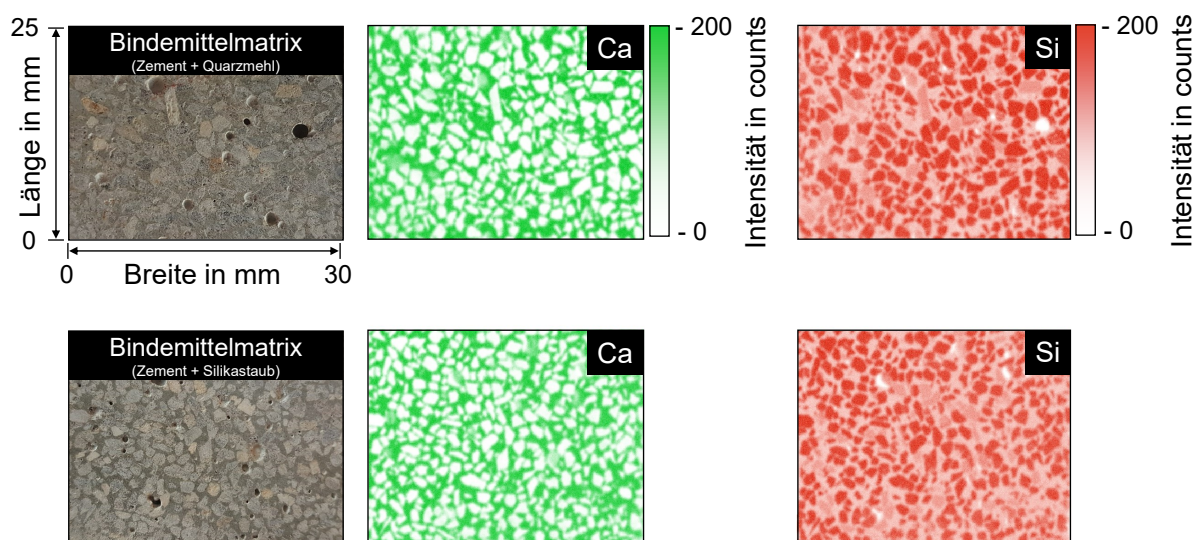


Abb. 4.27: Zweidimensionale µ-RFA-Messung an den Proben mit gleicher Korngröße von Quarzmehl und Zement (oben) und einer kleineren Korngröße von Gesteinskörnung im Bezug auf den Zement (unten).

Eine Analyse der zweidimensionalen RFA-Messung zeigt, dass unabhängig von dem Mischungsanteil im Mehlkornanteil (Mikro-Heterogenität) keine Änderung zu sehen ist. Um eine quantitative Aussage der RFA-Messungen geben zu können, wurden die zur Gesteinskörnung zugehörigen Messdaten durch die gleiche Prozedur wie bei den LIBS-Messungen vom Datensatz ausgeschlossen. Dazu sind alle Messpunkte mit einer Intensität unterhalb eines definierten Grenzwertes für Calcium vom Datensatz entfernt worden. Die ermittelten

Breitenprofile unter Berücksichtigung aller Daten sowie die Profile nach dem Ausschluss der Gesteinskörnung sind in folgender Abbildung dargestellt.

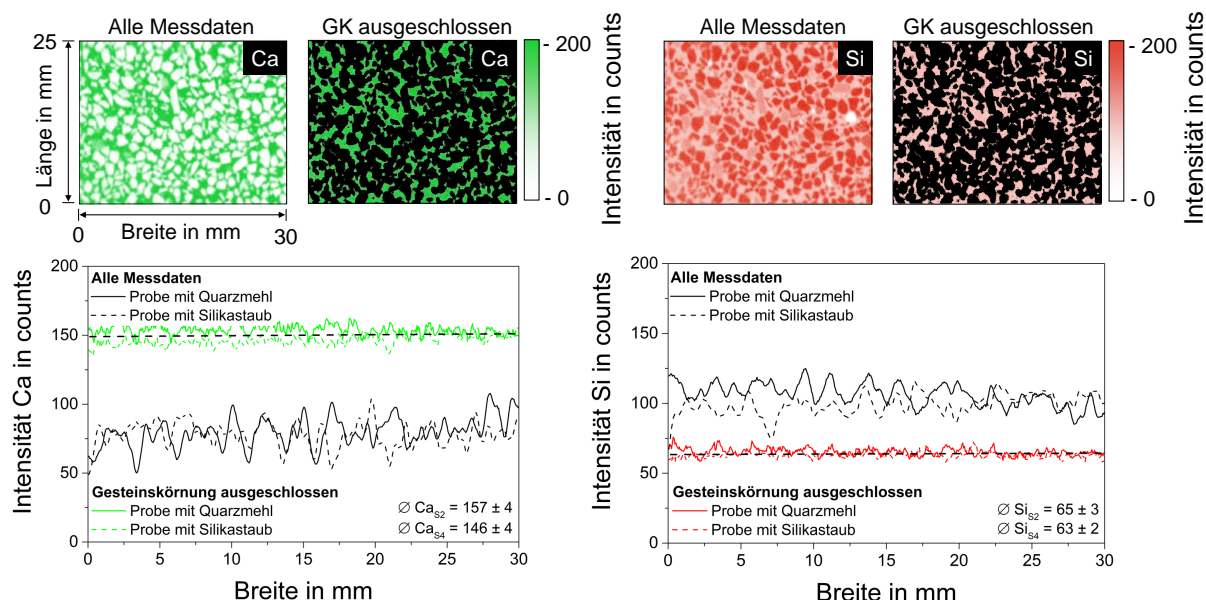


Abb. 4.28: Zweidimensionale RFA-Messungen von Calcium und Silizium an den Proben mit Quarzmehl (S2-Val-C) und mit Silikastaub (S4-Val-C) mit und ohne Ausschluss der Gesteinskörnung (schwarze Punkte) sowie die mittleren Werte über die Breite der Probe für Calcium (links) und Silizium (rechts).

Der Ausschluss der Gesteinskörnung konnte in den Messdaten der RFA-Analyse, in Anlehnung an die Evaluierungsstrategie der LIBS-Ergebnisse, durchgeführt werden. Als Indikator für die Güte des Ausschlusses wurden die mittleren Intensitäten der Profile bestimmt. Dabei zeigen die Werte für Calcium und Silizium eine hohe Übereinstimmung, unabhängig von der Korngröße der Gesteinskörnung im Mehlkorngehalt. Ein Vergleich der Profile zeigt eine relative Standardabweichung von unter 3 % was mit einer angenommenen Unsicherheit von 5 % bei der Probenherstellung akzeptiert wurde.

Aus den Ergebnissen konnten zwei entscheidende Aussagen getroffen werden; zum einen hat die RFA-Analyse der Presslinge gezeigt, dass die Mischungen homogen hergestellt worden sind und zum anderen, dass der Einfluss der Korngröße auf die LIBS-Messung aus der Laser-Material-Wechselwirkung an der Probenoberfläche resultiert. In den RFA-Ergebnissen konnte kein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit der Korngröße der Gesteinskörnung festgestellt werden, was diese Annahme bestätigt.

4.4 Laserablationsverhalten

Damit die bisherigen Ergebnisse zum Einfluss der Korngröße der Gesteinskörnung auf die Elementemission bei der LIBS-Messung (siehe Abschnitt 4.2) besser eingeordnet werden können, wurde im Folgenden der Mechanismus der Laserablation genauer betrachtet.

Verschiedene Experimente sind durchgeführt worden, um Aufschluss über die Ursache des Einflusses der Korngröße auf die quantitative Elementanalyse mit LIBS zu erhalten. Zunächst erfolgte eine geometrische Charakterisierung der Ablationskrater die als Folge der laserinduzierten Plasmen entstehen. Der daraus abgeleitet Materialabtrag liefert Erkenntnisse über den zugrunde liegenden Mechanismus und wurde daher mit Hilfe mikroskopischer Verfahren durchgeführt. In Abhängigkeit der Korngröße und einer variierenden Mischung von Zement und Gesteinskörnung erfolgte die Bestimmung der Abtragsraten. Im Anschluss erfolgte die Bestimmung der materialabhängigen Grenzfluenz für die verschiedenen Materialien in dieser Arbeit, da diese wie bereits in Abschnitt 3.2.2 näher erläutert einen wichtigen Kennwert der laserinduzierten Ablation beschreibt.

4.4.1 Charakterisierung der laserinduzierten Ablation

Die laserinduzierte Ablation, die aufgrund der hohen Intensität der fokussierten Laserstrahlung entsteht, hinterlässt einen Ablationskrater auf der Probenoberfläche. Durch die materialabhängige Geometrie der Krater wurden Informationen über die Laser-Material-Wechselwirkung und das verdampfte Volumen gewonnen. Daraus konnten wichtige Parameter wie Abtragsrate, Abtragstiefe und Stöchiometrie abgeleitet werden [83, 84, 113]. Zur Bestimmung der Ablationsgeometrie ist ein optisches 3D-Mikroskop der Firma Keyence verwendet worden (Keyence VHX-5000), dass aufgrund seiner hohen Tiefenschärfe eine detaillierte Aufnahme ermöglicht. Die folgenden Abbildungen 4.29 und 4.30 zeigen Mikroskopieaufnahmen von Ablationskratern an Proben mit einer Korngröße $d_{\text{mean}} = 1,4 \text{ mm}$ (Makro-Heterogenität) und $d_{\text{mean}} < 0,1 \text{ mm}$ (Mikro-Heterogenität) im Vergleich. Im Fall der groben Gesteinskörnung ist eine deutliche Trennung zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix möglich (Probe A in Abbildung 4.29). Die mittels LIBS nicht trennbare Ge-

steinskörnung (Probe B in Abbildung 4.29) führte zu kontinuierlichen aber unregelmäßigen Kratern.

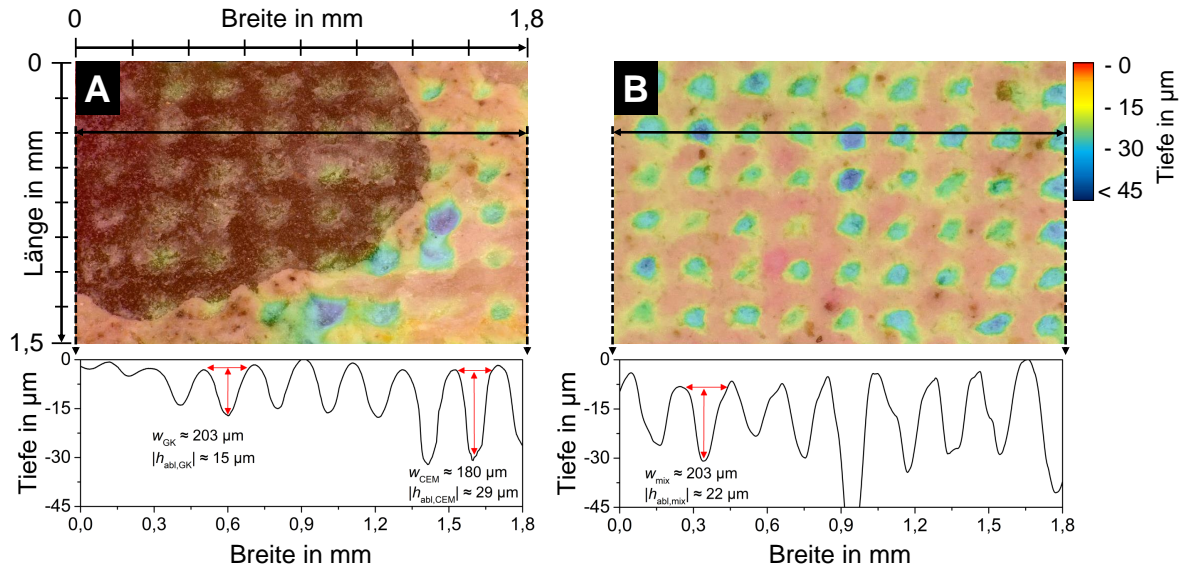


Abb. 4.29: Mikroskopieaufnahmen (Keyence VHX-5000) einer Probe mit grober Gesteinskörnung $d_{\text{mean}} = 1,4 \text{ mm}$ (A) und mit feiner Gesteinskörnung $d_{\text{mean}} < 0,1 \text{ mm}$ (B).

Ein horizontaler Schnitt durch die Topologie der Aufnahmen zeigt die Tiefe der einzelnen Krater. Dabei wurden für die einzelnen Feststoffphasen Zement und Gesteinskörnung sowie für die homogenisierte Mischung beider Stoffe jeweils 10 verschiedene Ablationskrater charakterisiert. Ein Vergleich hat gezeigt, dass im Bereich der Bindemittelmatrix im Durchschnitt eine Kraterbreite von $w_{CEM} \approx 180 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ und eine Tiefe von $h_{abl,CEM} \approx 29 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ erzielt wurde. Für die Gesteinskörnung ergab sich im Durchschnitt eine Breite von $w_{GK} \approx 200 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ mit einer Tiefe von $h_{abl,GK} \approx 15 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$. Die Mischungsprobe weist eine mittlere Kraterbreite von ca. $w_{mix} \approx 195 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ und eine Tiefe von $h_{abl,mix} \approx 22 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ auf. Zur Berücksichtigung des elliptischen Strahlprofils ist der Laserspotdurchmesser w_i aus Abbildung 4.29 in die beiden Achsen x_0 und y_0 unterteilt worden. Die Geometrie der Ablationskrater für Zement und Gesteinskörnung ist in folgender Abbildung dargestellt und zeigt den unterschiedlichen Abtrag nach 10 Laserpulsen. Im Vergleich konnte festgestellt werden, dass die äußere elliptische Geometrie der Krater nahezu beibehalten worden ist. Die Ablationstiefe änderte sich in Abhängigkeit der verschiedenen Phasen und der verwendeten Korngröße der Gesteinskörnung. Die reine Zementphase wur-

de dabei signifikant mehr abgetragen als die Gesteinskörnung mit $h_{abl}(CEM) \approx 2h_{abl}(GK)$ und somit unterscheidet sich die Ablationstiefe um den Faktor 2.

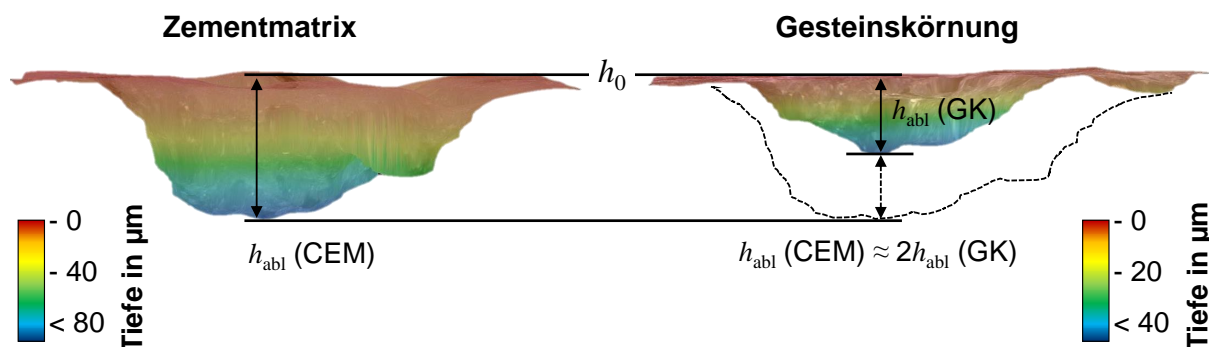


Abb. 4.30: Mikroskopieaufnahmen der Ablationskrater nach 10 Laserpulsen an den Feststoffphasen Zement (links) und Quarz (rechts).

Nach Ermittlung der Geometrien und Tiefen ist für die untersuchten Proben in Abhängigkeit der Laserpulsanzahl der jeweilige Materialabtrag berechnet worden. Um auf einen spezifischen Materialabtrag schließen zu können, wurden die geometrischen Kennwerte der charakterisierten Krater für die Berechnung des verdampften Volumens verwendet. Die folgende Abbildung zeigt eine vergrößerte Aufnahme eines Ablationskraters nach 10 Laserpulsen am Beispiel von der reinen Zementmatrix.

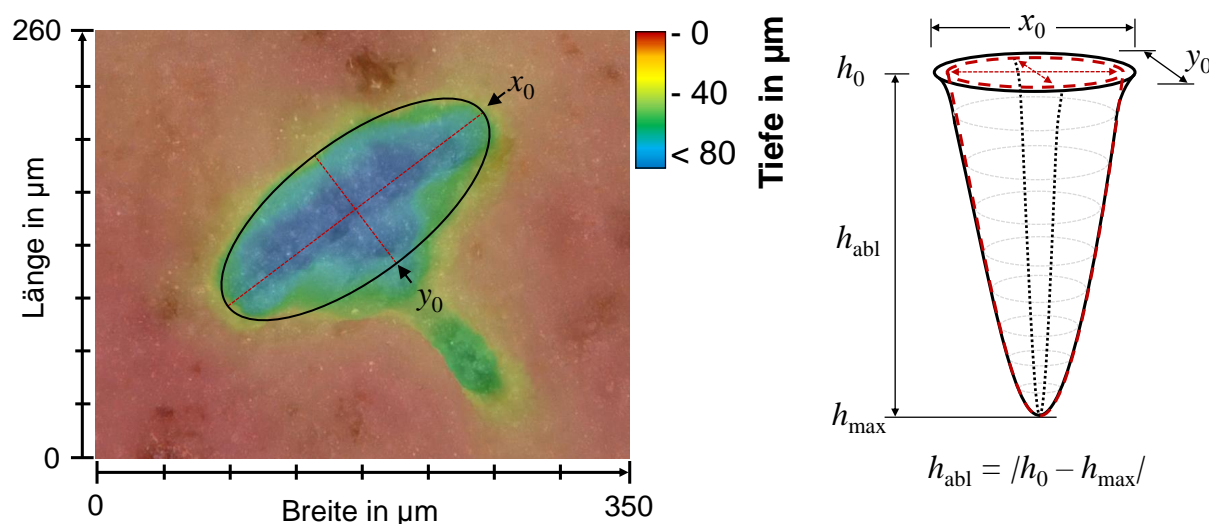


Abb. 4.31: Mikroskopieaufnahme zur Vermessung der Laserablationsgeometrie des Kraters. Das elliptische Profil des Ablationskraters wird durch einen zweidimensionalen elliptischen Paraboloiden angenähert.

Die beiden Achsen x_0 und y_0 des Ablationskraters wurden für die verschiedenen Proben gemessen. Das Volumen ist im Anschluss durch einen elliptischen Paraboloiden angenähert worden (siehe Skizze in Abbildung 4.31). Die Ablationstiefe h_{abl} entspricht der Differenz aus der Basislinie h_0 und der maximalen Kratertiefe h_{max} . Aus den Parametern x_0 , y_0 und h_{abl} erfolgte die näherungsweise Ermittlung des Volumens des Ablationskraters mit

$$V_{\text{abl}} \approx \frac{\pi}{8} \cdot x_0 \cdot y_0 \cdot h_{\text{abl}}. \quad (4.1)$$

Unter Berücksichtigung der materialspezifischen Dichten ρ für die Gesteinskörnung (ρ_{GK}), den Zement (ρ_{CEM}) sowie einer mittleren Dichte der Mischung (ρ_{Mix}) konnte über

$$m_{\text{abl}} = \rho \cdot V_{\text{abl}} \quad (4.2)$$

auf den Materialabtrag geschlossen werden. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse in Abbildung 4.32 zeigt, dass sich der Materialabtrag von Zement und Quarzsand im Mittel um den Faktor 3 in Abhängigkeit der Laserpulsanzahl, unterscheidet. Neben den reinen Feststoffphasen werden die Mischungen der Mikro-Heterogenität mit unterschiedlicher Korngröße betrachtet. Dazu wurden die hydratisierten Validierproben aus Abschnitt 3.3.4 und Tabelle 3.8 mit einem variierenden Mischungsverhältnis des Mehlkornanteils mit Zement und feiner Gesteinskörnung von 70:30 und 50:50 herangezogen. An jeder Probe wurde eine unterschiedliche Laserpulsanzahl aufgenommen und die Geometrie der Ablationskrater bestimmt. Die Analyse der Kratergeometrie wurde durch Mehrfachbestimmung auf Reproduzierbarkeit hin überprüft. Für die Berechnung des Materialabtrags sind die mischungsabhängigen mittleren Dichten, unter Berücksichtigung der jeweiligen prozentualen Anteile p der Ausgangsstoffe, mit folgender Gleichung bestimmt worden.

$$\rho_{\text{Mix}} = p_i \cdot \rho_{\text{CEM}} + p_j \cdot \rho_{\text{GK}}. \quad (4.3)$$

Eine Ermittlung des Materialabtrags erfolgte anschließend wieder nach Gleichung 4.2. Ein Vergleich des Materialabtrages hat aufgezeigt, dass bei Hinzugabe von feiner Gesteinskörnung wie dem Quarzmehl oder hochfeinem Silikastaub kein signifikanter Unterschied zum laserinduzierten Materialabtrag, bezogen auf die reine Zementphase, festgestellt werden

konnte. Unabhängig von der hinzugegebenen Menge an feiner Gesteinskörnung und deren Korngröße, bleibt der Materialabtrag konstant und ist lediglich 10% geringer als beim Vorliegen der reinen Zementphase.

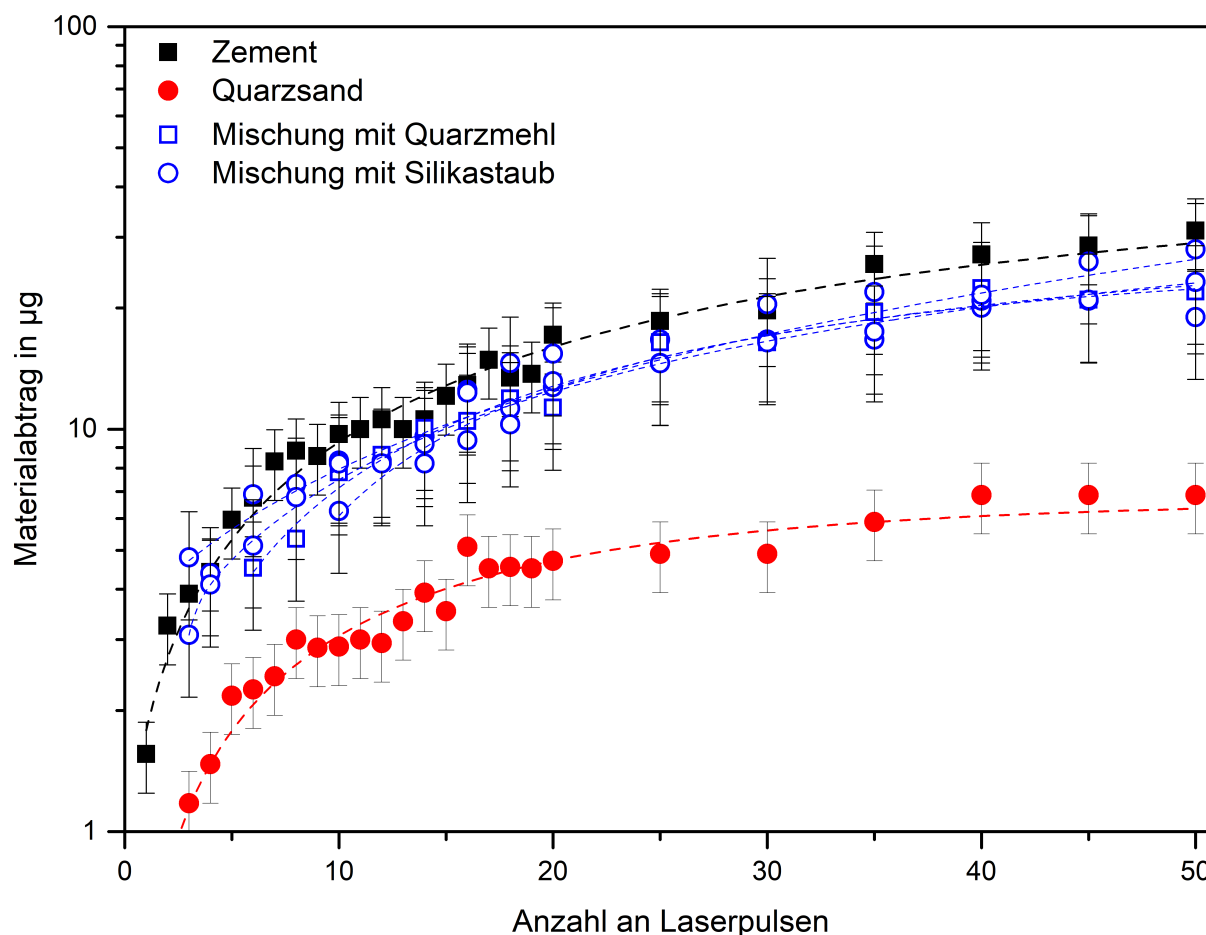


Abb. 4.32: Experimentell ermittelter Materialabtrag für die reine Zementphase, die Gesteinskörnung sowie für die homogenen Mischungen zwischen Zement mit Quarzmehl und Silikastaub in Abhängigkeit der Anzahl von Laserpulsen.

Die hohe Absorption des Zements sorgt dafür, dass die Energie der Laserstrahlung primär von der Bindemittelmatrix (Zement) aufgenommen wird. Durch Hinzugabe von feiner Gesteinskörnung wird der Zement bevorzugt verdampft und in das Plasma überführt. Das Ergebnis in Abbildung 4.32 zeigt den materialspezifischen Einfluss bei der laserinduzierten Ablation und liefert wichtige Erkenntnisse zur Interpretation des korngrößenabhängigen Einflusses bei den LIBS-Messungen. Zur genauen Betrachtung der laserinduzierten Ablationskrater sind Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop an den entsprechenden Materialphasen aufgenommen worden. Zunächst ist eine Probe mit einem Mischungsver-

hältnis von Zement und Quarzmehl (50:50) gewählt worden. Die poröse und feinkörnige Struktur der Bindemittelmatrix im Vergleich zur kristallinen Quarz-Gesteinskörnung ist zu erkennen.

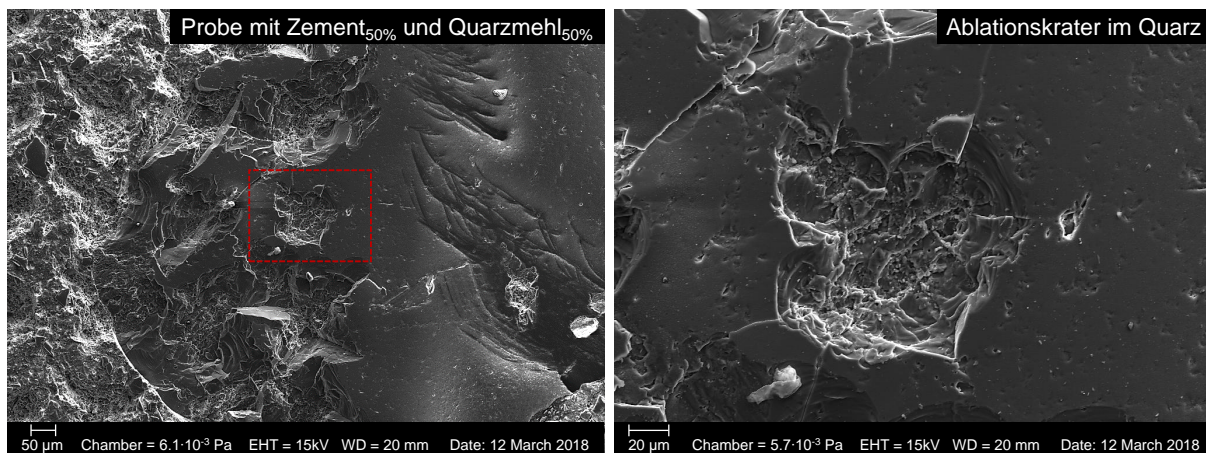


Abb. 4.33: REM-Aufnahmen der Bindemittelmatrix einer hydratisierten Mörtelprobe (links) und vergrößerter Ausschnitt des Ablationskraters an einem Quarz Gesteinskorn (rechts).

Die Abbildung 4.33 zeigt die Probenaufnahmen mit Zement und Quarzmehl und eine vergrößerte Aufnahme eines Ablationskraters im Quarzkorn. Die REM-Aufnahmen lassen deutlich den groben Quarzsand inmitten der homogenisierten Bindemittelmatrix mit Zement und Quarzmehl erkennen. Der Ablationskrater an dem groben Gesteinskorn zeigt die hinterlassene Struktur nach dem laserinduzierten Plasma. Im Gegensatz dazu weist die Bindemittelmatrix eine feine und poröse Struktur auf, die durch mehrere Laserpulse freigelegt worden ist (siehe links in Abbildung 4.33).

4.4.2 Einfluss der Materialparameter auf die Plasmaentstehung

Zur Einordnung der Ergebnisse aus der Bestimmung der Abtragsraten, sind die materialspezifischen Eigenschaften auf deren Einfluss auf die Plasmaentstehung untersucht worden. Zunächst sind die materialabhängigen Grenzfluenzen für die verschiedenen Materialien bestimmt worden. Die Abbildung 4.34 zeigt die Emissionslinien von Calcium und Silizium kurz nach dem Überschreiten der Grenzfluenz. Um die Grenzfluenz möglichst genau bestimmen zu können, werden die Spektrallinien der jeweiligen Matrixelemente mit einem Spektrometer beobachtet. Im Fall von Zement werden die Calciumlinien Ca II 393,4 nm und 396,8 nm

und bei der Gesteinskörnung die Siliziumlinie Si I 288,2 nm verwendet. Die Grenzfluenz bei der Ausgangsstoffe ist unter Luft- und Heliumatmosphäre bestimmt worden.

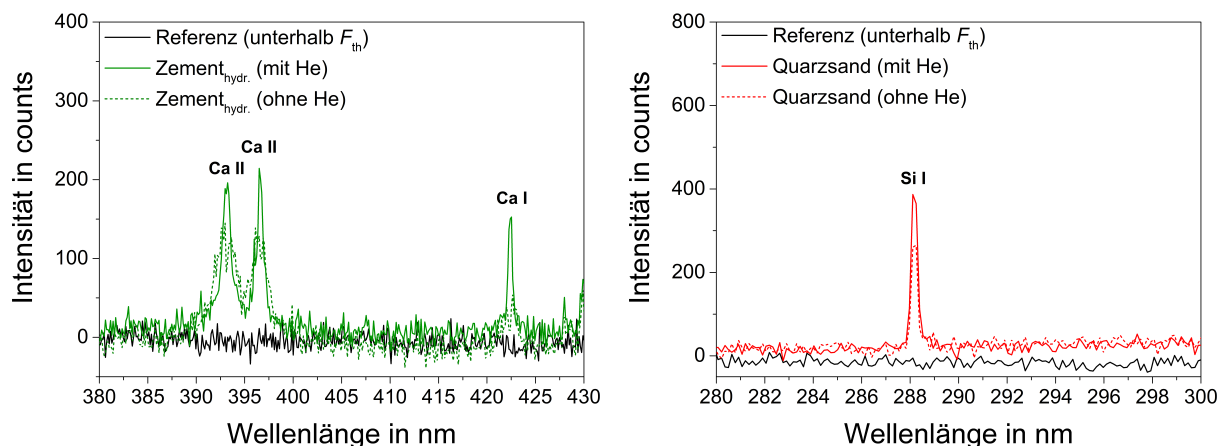


Abb. 4.34: Spektrale Emission knapp oberhalb der Grenzfluenz an einem Zementpressling (links) und einem Quarzsandpressling (rechts).

Für hydratisierten Zement ergibt sich eine Grenzfluenz von ca. 8 J/cm^2 und für Quarzsand eine Grenzfluenz von über 20 J/cm^2 . Somit wird eine deutlich geringere Energie pro Fläche benötigt, um die Zementpartikel in die Plasmaphase zu überführen. Eine Übersicht der materialabhängigen Grenzfluenzen sowie die Werte für E_P und d_L sind folgender Tabelle zu entnehmen.

Tab. 4.2: Zusammenstellung der Grenzfluenzen für verschiedene Materialien. Die Bestimmung erfolgte jeweils mit und ohne die Verwendung von Helium als Prozessgas.

| Materialien | E_P in mJ | ohne Helium (mit Helium) | | |
|-----------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | | d_L in μm | F_{th} in J/cm^2 | ΔF in J/cm^2 |
| Zement (trocken) | 3,00 (2,90) | 180 (185) | 11,80 (10,79) | 0,77 (0,29) |
| Zement (hydratisiert) | 3,70 (3,55) | 190 (195) | 13,04 (11,89) | 0,60 (0,83) |
| Quarzmehl (rein) | 11,57 (10,11) | 200 (201) | 36,68 (32,07) | 1,99 (2,30) |
| Silikastaub (rein) | 10,10 (8,78) | 200 (201) | 32,02 (27,84) | 2,08 (0,82) |
| Silikastaub (grau) | 10,15 (9,36) | 200 (201) | 32,19 (29,68) | 1,27 (1,78) |

Die Grenzfluenz liefert entscheidende Erkenntnisse über die Schwelle der laserinduzierten Ablation. Sie definiert die notwendige Energiedichte die nötig ist, um ein Material anzuregen, sodass elementspezifische Strahlung detektiert werden kann. Es zeigte sich ebenfalls, dass die Grenzfluenz unabhängig von der Reinheit sowie der verwendeten Korngröße ist.

Der Fehler, der bei der Bestimmung der Grenzfluenz entsteht, wird durch den Wert ΔF ausgedrückt und beinhaltet die Unsicherheit in der Ablationskratervermessung und der Energiemessung. Die relative Abweichung bei der Bestimmung der Grenzfluenz liegt im Bereich von 10 % bis 20 % (siehe Tabelle 4.2).

4.4.3 Einfluss der Korngröße auf die optischen Eigenschaften

Die Abhängigkeit der Korngröße auf die optischen Eigenschaften wurde durch Messung der Reflexion, Transmission und Absorption untersucht. Dazu wurden die Ergebnisse aus den Reflexions- und Transmissionsmessungen (siehe Abschnitt 3.3.3) für die in dieser Arbeit verwendete Laserwellenlänge von 1064 nm ausgewertet. Ein Vergleich der optischen Eigenschaften in folgender Abbildung zeigt, dass sich mit kleiner werdender Korngröße der Gesteinskörnung die optischen Eigenschaften signifikant ändern.

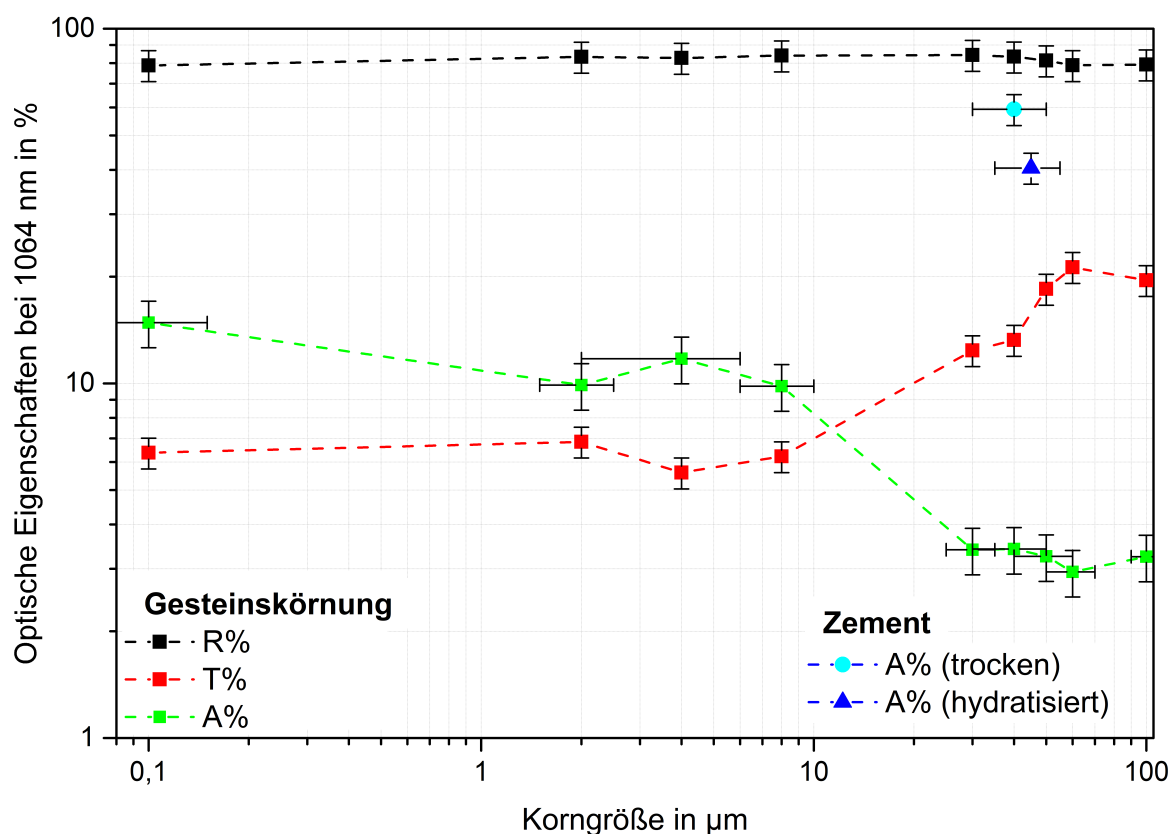


Abb. 4.35: Absorptionspektren (A%) der verschiedenen Ausgangsmaterialien berechnet aus den gemessenen Reflexions- (R%) und Transmissionsspektren (T%) mittels einem Spektrophotometer von PerkinElmer (LAMBDA 900 UV/VIS/NIR) für die Laserwellenlänge bei 1064 nm.

Die Reflexion der Gesteinskörnung hat, unabhängig von seiner Korngröße, einen Wert oberhalb von 75 % ergeben. Die Transmission verringert sich hingegen mit kleiner werdender Korngröße bis auf $< 7\%$. Aus den experimentell ermittelten Werten der Reflexion und Transmission ist auf die korngrößenabhängige Absorption geschlossen worden, ohne die Streueffekte zu berücksichtigen. Das Quarzmehl mit einer Korngröße zwischen $30\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ zeigte lediglich geringe Änderungen in der Absorption. Ab einer Korngröße von $< 30\text{ }\mu\text{m}$ nimmt die Absorption der Gesteinskörnung von lediglich 3 % deutlich zu und erreicht mit dem Silikastaub ein Maximum von $\approx 15\%$. Neben den optischen Eigenschaften der Gesteinskörnung sind die Absorptionswerte für die verwendeten Zemente im Diagramm angegeben. Für den Fall, dass die Korngröße zwischen $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $30\text{ }\mu\text{m}$ liegt ist die Absorption von trockenem Zementpulver um den Faktor 15 und von hydratisiertem Zementpulver um den Faktor 10 höher als das des Quarzmehls. Dieser Faktor verringert sich ab einer Korngröße kleiner als $20\text{ }\mu\text{m}$ und beträgt nur noch den Faktor 6 zum trockenen Zementpulver und den Faktor 4 zum hydratisierten Zementpulver. Aus den experimentellen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Gesteinskörnung mit einer Korngröße $< 10\text{ }\mu\text{m}$ die Energie des Lasers bevorzugt absorbiert.

Die bessere Einkopplung der Laserstrahlung in das Material bewirkt eine höhere Energieaufnahme was zu einer besseren Verdampfung und folglich zu einer höheren Emissionsintensität in den laserinduzierten Plasmen führt. Die Kombination aus einem hohen Maß an Homogenität des Stoffgemisches zwischen Zement und Silikastaub und einer höheren Absorption der feinen Gesteinskörnung führt zu der beobachteten stöchiometrischen Ablation.

Thermische Wechselwirkungstiefe

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert, bestimmen die materialabhängigen Kennwerte die optische und thermische Eindringtiefe. Die Kombination der beiden Eindringtiefen definiert dann die thermische Wechselwirkungstiefe l der Laser-Material-Wechselwirkung mit der Wärmeeinflusszone (siehe Abschnitt 2.1.1). Aus der experimentell ermittelten Absorption für die verschiedenen Materialien kann der Absorptionskoeffizient α nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ermittelt werden. Die verwendeten Materialkennwerte für die Berechnung der optischen und thermischen Eindringtiefen sind der Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Tab. 4.3: Zusammenstellung der optischen und thermischen Eindringtiefen in Abhängigkeit der Materialeigenschaften.

| Materialien | c in kJ/kg·K | ρ in g/cm ³ | λ_W in W/m·K | α in 1/m | l_α in μm | l_{th} in μm | l in μm |
|----------------|--------------|-----------------------------|----------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------|
| Zement (tr.) | 0,75 | 3,10 | 0,29 | 5230 | 191 | 0,01 | 191,01 |
| Zement (hydr.) | 0,75 | 3,10 | 0,29 | 9041 | 110 | 0,01 | 110,01 |
| Quarzmehl (M4) | 0,80 | 2,65 | 3,00 | 33814 | 29 | 0,05 | 29,05 |
| Silikastaub | 0,80 | 2,65 | 3,00 | 19080 | 52 | 0,05 | 52,05 |

Es ist zu erkennen, dass die optische Eindringtiefe (l_α) deutlich größer ist als die thermische Eindringtiefe (l_{th}). Die geringere thermische Eindringtiefe resultiert aus der kurzen Pulslänge der Laserstrahlung. Für die Berechnung der thermischen Eindringtiefe ist die Pulslänge $\tau_L = 1,5 \text{ ns}$ des Lasers verwendet worden.

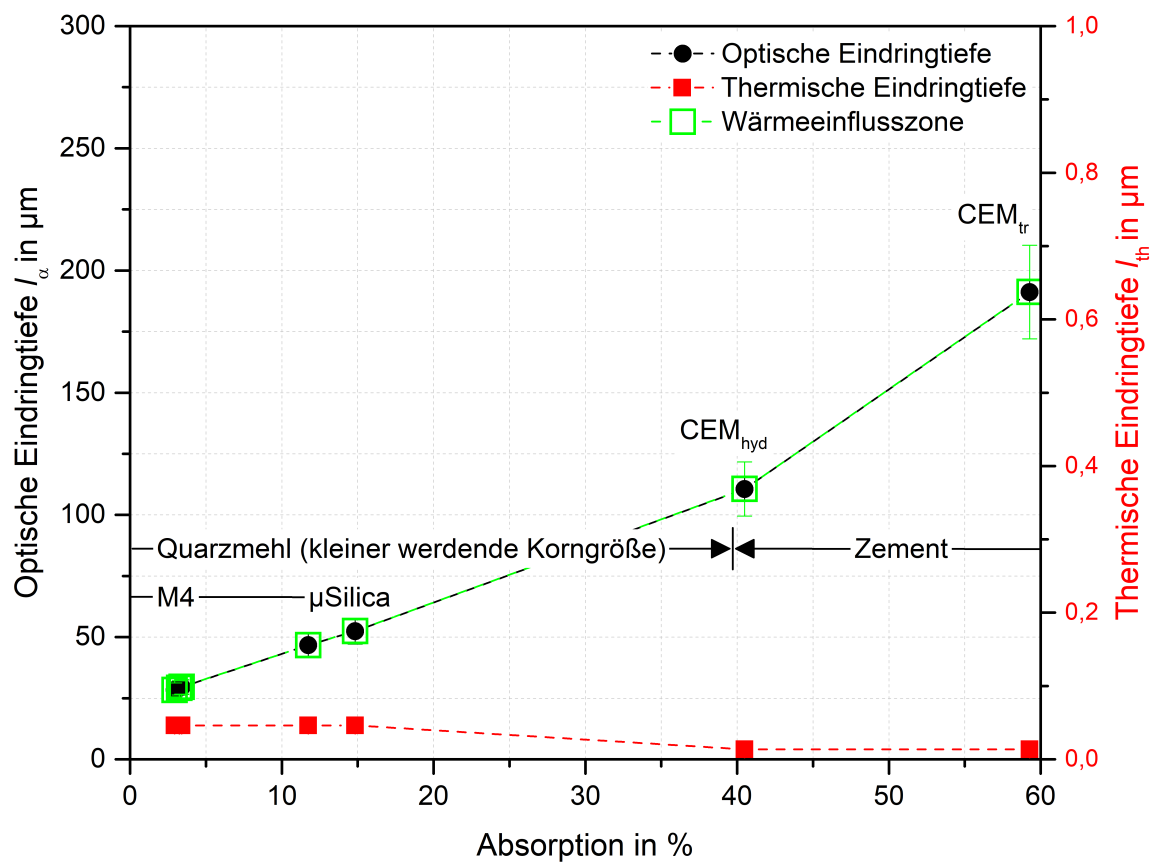


Abb. 4.36: Gegenüberstellung der optischen und thermischen Eindringtiefen von Zement und Quarzmehl mit unterschiedlicher Korngröße.

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass der Laserspotdurchmesser d_L von ca. 150 μm ebenfalls deutlich größer ist als die thermische Eindringtiefe und sich der Wärmeeintrag somit auf ein oberflächennahes Problem reduzieren lässt. In diesem Fall wird somit der Wärmeeintrag in das Volumen des Materials nicht weiter berücksichtigt und es wird von einem eindimensionalen Problem gesprochen [22, 149, 186]. Die Abbildung 4.36 zeigt die jeweiligen materialspezifischen optischen und thermischen Eindringtiefen bezogen auf die Absorption bei der Laserwellenlänge $\lambda = 1064\text{ nm}$. Da der Wärmeeintrag in das Material vernachlässigt werden kann, hängt die Wechselwirkungstiefe im Wesentlichen von den Absorptionseigenschaften der Probe ab. Die optische Eindringtiefe des Lasers in das Quarzmehl erhöht sich mit kleiner werdender Korngröße und ansteigender Absorption. Aufgrund der hohen Absorption des Zementes liegt die optische Eindringtiefe um den Faktor 2 bis 4 höher als im Vergleich zur Gesteinskörnung [61]. Es konnte ein signifikanter Unterschied in dem Verdampfungsverhalten der verschiedenen Bestandteile im Beton festgestellt werden. Durch mikroskopische Betrachtungen sind die Geometrie und der Materialabtrag charakterisiert und interpretiert worden. Eine Gegenüberstellung der optischen und thermischen Materialeigenschaften bestätigt den Unterschied und führt zu der Annahme, dass die Stöchiometrie des Plasmas durch die Korngröße und die Absorption maßgeblich beeinflusst wird. Basierend auf den gezeigten Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass während der LIBS-Messung an einer Betonquerschnittsfläche die selektive Absorption der Laserstrahlung in Abhängigkeit der verschiedenen Feststoffphasen die Ursache für eine unterschiedliche stöchiometrische Ablation darstellt.

4.5 Zeitabhängige Plasmacharakterisierung

Wie in Abschnitt 4.2 ausführlich beschrieben, hat die Korngröße der feinen Gesteinskörnung im Mehlkornanteil einen signifikanten Einfluss auf die Elementemission und somit auf die Quantifizierung mit LIBS. Durch eine zeitaufgelöste Detektion der emittierten Strahlung, sind Erkenntnisse über die Entstehung und Ausbreitung der laserinduzierten Plasmen gewonnen worden. Entscheidende Parameter wie die Plasmatemperatur T und die Elektrodendichte n_e wurden, mittels der Gleichungen aus Abschnitte 2.2.4, für die Mischungsreihen mit Quarzmehl (S2) und Silikastaub (S4) (siehe Tabelle 3.7) ermittelt. Die Abhängigkeit

der Mischungsanteile und der Korngrößen von den Plasmaparametern ist untersucht worden. Dazu wurden mit den verschiedenen experimentellen Aufbauten aus Abschnitt 3.2.3 zeitaufgelösten Messungen durchgeführt. Für die zuverlässige Abschätzung der Plasmaparameter ist die simultane Detektion mehrerer Spektrallinien notwendig. Es ist ein Blitzlampen gepumpter Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Pulsenergie von 230 mJ und einer Pulslänge von 6 ns in Kombination mit einem Echelle-Spektrometer verwendet worden, welches aufgrund eines großen Spektralbereichs ($\Delta\lambda = 600$ nm) mit hoher spektraler Auflösung ($\delta\lambda \approx 10$ pm) eine zeitliche Charakterisierung der Elementemission erlaubt. Die Zeitauflösung der detektierten Strahlung ist in Abbildung 4.37 exemplarisch an einem Zementpressling für den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 500 nm dargestellt.

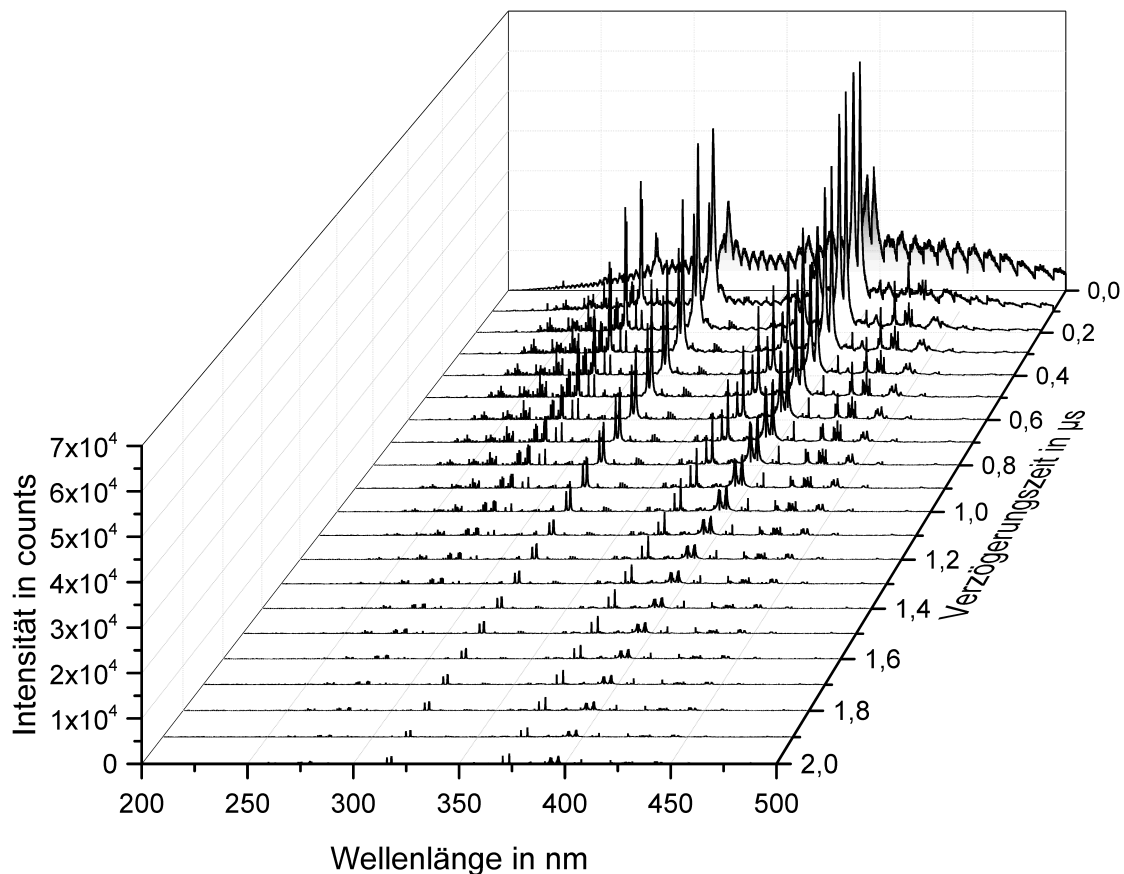


Abb. 4.37: Ergebnis der zeitaufgelösten Detektion der Strahlung in 100 ns-Schritten mit dem Echelle-Spektrometer an einer Zementprobe.

Aus den Probensätzen mit Quarzmehl (S2) und mit Silikstaub (S4) wurden jeweils die Proben mit einer Mischung von (Zement:Quarz) 100:0, 90:10, 70:30, 60:40 und 40:60 zeitaufgelöst untersucht und untereinander verglichen. Ausgehend von einem reinen Zement-

pressling (100:0) bis zu einem Mischungsverhältnis in dem der Anteil an Gesteinskörnung überwiegt (40:60) repräsentieren diese 10 (2 x 5) Proben den relevanten Bereich in dieser Arbeit. Für jede der 10 Proben ist in 200 ns-Schritten und mit einer Integrationszeit $t_{\text{gate}} = 50 \text{ ns}$ ein laserinduziertes Plasma aufgenommen worden. Dabei wurden für jeden Zeitschritt drei Messpunkte mit fünf Akkumulationen aufgenommen. Die drei Messpunkte pro Zeitschritt sind im nach hinein gemittelt worden, um so ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten. Während der Messung wurde die Probe kontinuierlich durch einen motorisierten Scanner bewegt, um stets einen unbehandelten Messpunkt mit LIBS zu erfassen. Aus den Spektren wurden die zeitabhängigen Emissionsintensitäten der atomaren und ionischen Linien ausgewertet sowie die Plasmatemperaturen über den Saha-Boltzmann-Plot und die Elektronendichten über die Starkverbreiterung ermittelt. Diese sind dann mit der kritischen Elektronendichte des McWhirter-Kriteriums verglichen worden.

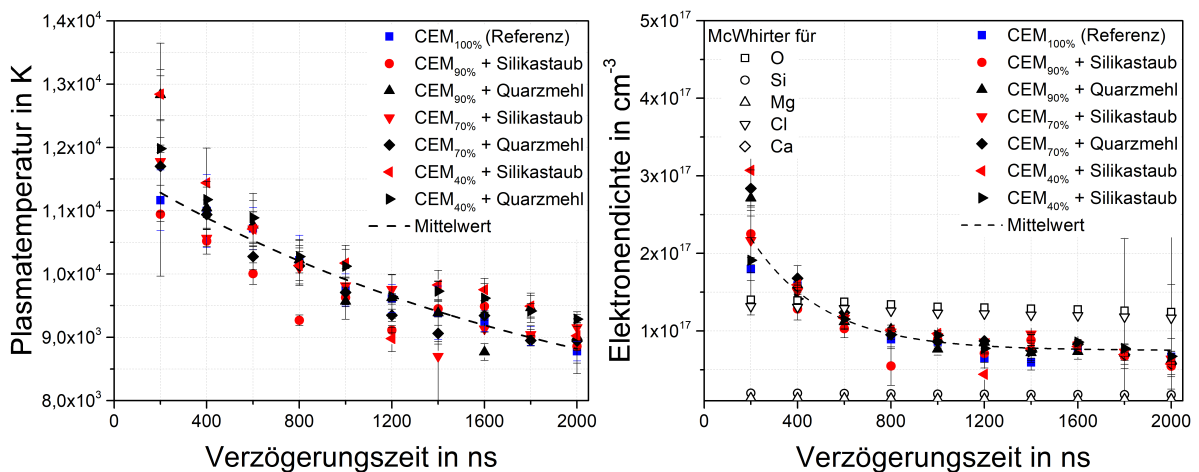


Abb. 4.38: Berechnete Plasmatemperaturen (links) und Elektronendichten (rechts) in Abhängigkeit der Verzögerungszeit für die verschiedenen Mischungsproben aus den Probensets S2 ($d_{\text{GK}} \approx 80 \mu\text{m}$) und S4 ($d_{\text{GK}} < 1 \mu\text{m}$).

Die berechneten Elektronendichten liegen oberhalb der kritischen Dichte (siehe Abbildung 4.38), sodass die erste notwendige LTE-Bedingung aus Abschnitt 2.1.2 für Calcium, Silizium und Magnesium erfüllt ist. Für die Elemente Sauerstoff und Chlor ist das McWhirter Kriterium nicht erfüllt und somit kann eine LTE-Bedingung für diese Elemente nicht als gegeben angenommen werden. Nach der Abschätzung der Elektronendichte, folgte die Ermittlung der Plasmatemperatur aus den zeitabhängigen Spektren. Ein Vergleich der Mi-

schungsproben in folgender Abbildung zeigt, dass sich keine signifikanten Änderungen in den Plasmaparametern T_e und n_e ableiten lassen.

Im zweiten Schritt erfolgte die zeitabhängige Detektion der Strahlung im Fall des zuvor verwendeten passiv gütegeschalteten 3 mJ Lasers. Dazu ist das Signal des Laserpulses mit einer Photodiode gemessen und als Triggersignal für eine iCCD-Kamera genutzt worden. Die zeitabhängige Emission konnte so in dem Zeitbereich zwischen 0,2 μs bis 2 μs mit einer Schrittweite von $\Delta t_{\text{delay}} = 50 \text{ ns}$ und einer Integrationszeit von $t_{\text{gate}} = 50 \text{ ns}$ aufgenommen werden. Der durch den Laserpuls bedingten Offset von 200 ns nach dem Laserpuls konnte nicht weiter verringert werden und beschreibt damit die minimale Verzögerungszeit der Messung. Für jeden Zeitschritt wurden drei Messpunkte á 50 Akkumulationen gemessen, die im Anschluss gemittelt worden sind. Eine Verschiebung des Gitters ermöglichte die Detektion der Spektrallinien von Ca, Si, O, und Cl sowie die Molekülbanden von CaCl [15, 59, 72, 174]. Die zeitabhängige Emission der verschiedenen Elemente für ein homogenen Zementpressling (hydratisiertes Zementpulver) ist folgender Abbildung zu entnehmen.

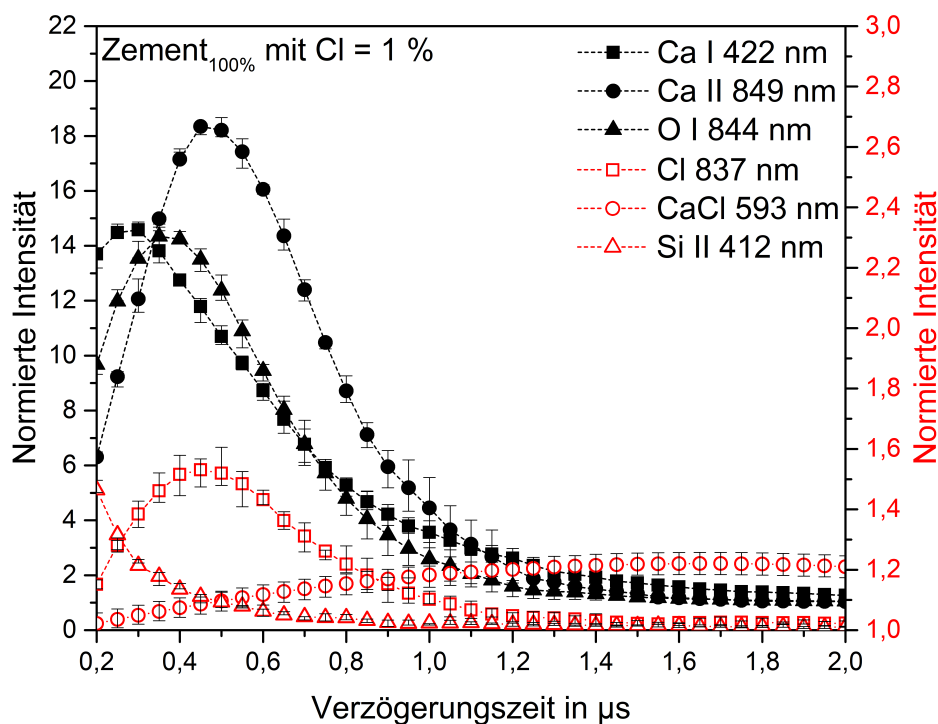


Abb. 4.39: Zeitabhängige Elementintensitäten für einen hydratisierten und homogenisierten Zementpressling mit 1 % Cl.

Aus den zeitabhängigen Verläufen für die atomaren, ionischen und molekularen Übergänge lässt sich zeigen, dass die verschiedenen Linien an unterschiedlichen Zeitpunkten ein Intensitätsmaximum aufweisen. Der Emissionsverlauf der verschiedenen Elemente im Zementpressling in Abbildung 4.39 dient als Referenz für die weiteren Betrachtungen der Proben mit hinzugegebener Gesteinskörnung. Es sind die Proben mit einem Mischungsverhältnis von (Zement:Quarzmehl bzw. Silikastaub) 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50 und 40:60 aus den Probensätzen S2 und S4 unter Anwendung der gleichen Messprozedur wie bei dem reinen Zementpressling mittels LIBS analysiert worden. Die zeitabhängigen Intensitätsverläufe für die verschiedenen Elemente sind den Abbildungen 4.40 bis 4.42 vergleichend zu entnehmen. Dabei werden die Proben jeweils paarweise mit gleichem Mischungsverhältnis aber unterschiedlicher Korngröße dargestellt und die Emissionsverläufe verglichen. Durch eine Hinzugabe von 10 % an Quarzmehl bzw. Silikastaub zum Zement ist im zeitlichen Intensitätsverlauf lediglich eine geringe Abweichungen zum reinen Zement zu erkennen.

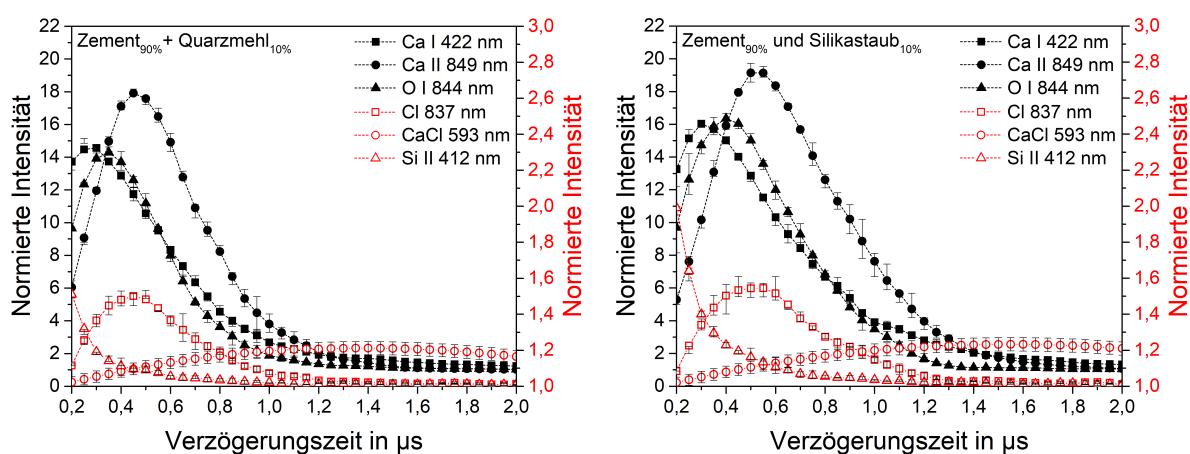


Abb. 4.40: Zeitabhängige Elementintensitäten der Proben mit einem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung von 90:10 und einer Cl-Konzentration von 1 % bezogen auf den Zement.

Allerdings ist erkennbar, dass die Intensität der ionische Siliziumlinie bereits bei einer geringen Hinzugabe von Silikastaub deutlich ansteigt (siehe Abbildung 4.40 rechts). Eine weitere Hinzugabe von Quarzmehl bzw. Silikastaub führte zu einer Zunahme der Intensität der Emissionslinien von Silizium und Sauerstoff. Das Maximum der spektralen Emission von

Chlor bleibt bei der Hinzugabe von Quarzmehl konstant, zeigt allerdings bei der Hinzugabe von Silikastaub einen geringen Intensitätsabfall.

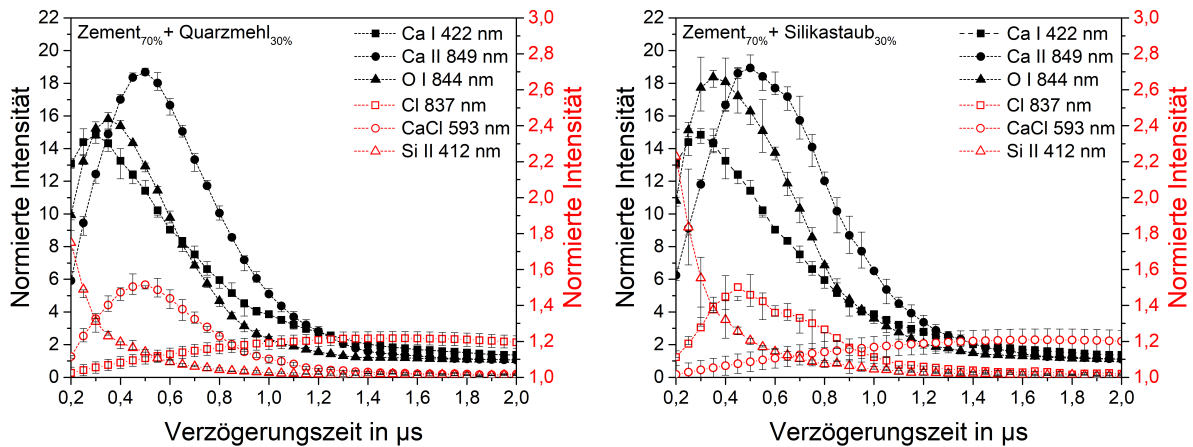


Abb. 4.41: Zeitabhängige Elementintensitäten der Proben mit einem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung von 70:30 und einer Cl-Konzentration von 1 % bezogen auf den Zement.

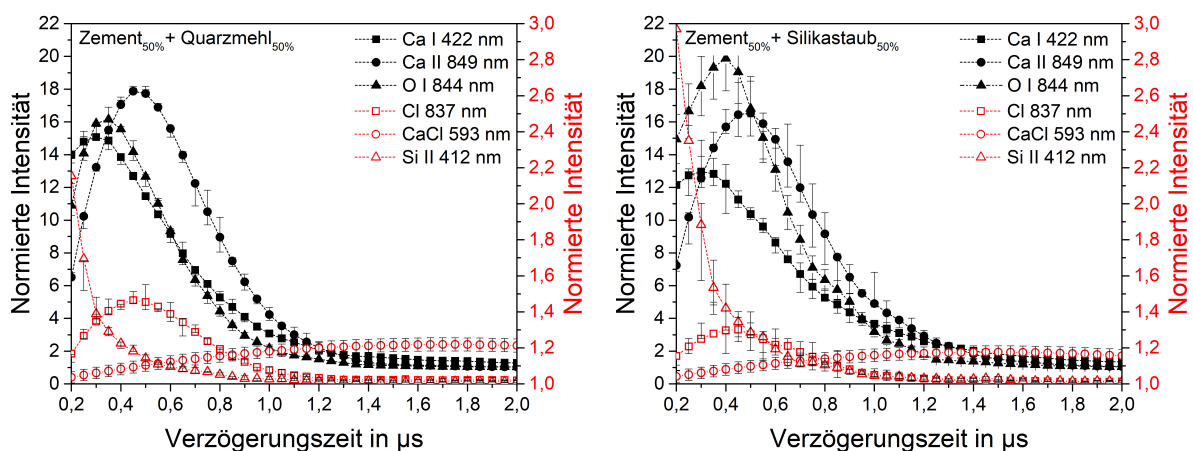


Abb. 4.42: Zeitabhängige Elementintensitäten der Proben mit einem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung von 50:50 und einer Cl-Konzentration von 1 % bezogen auf den Zement.

Bei einem Mischungsverhältnis von 50:50 zeigen sich deutliche Unterschiede in den Verläufen. Die maximale Emission von Chlor und Calcium der Probe mit Silikastaub ist deutlich geringer im Gegensatz zur Probe mit Quarzmehl. Bei den Intensitäten von Silizium und Sauerstoff lässt sich eine signifikante Intensitätszunahme im Fall des Silikastaubs erkennen. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messung zeigen, wie bereits bei den zeitintegrierten

renden Messungen, eine Abhängigkeit von der Korngröße auf die Strahlungsemission. Die für die Quantifizierung von Chloriden im Beton wichtige Elementemission von Chlor zeigt ebenfalls diese Abhängigkeit.

Um den Effekt der Mikro-Heterogenität auf die Strahlungsintensität von Cl zu validieren wird die molekulare Emission von CaCl aus den zeitaufgelösten Daten extrahiert. Damit die relativen Änderungen der atomaren und molekularen Emissionen verglichen werden können, wurden die Intensitäten um das Emissionsmaximum in den Verzögerungszeiten von 0,25 μs bis 0,5 μs für die Cl-Emission und den Zeiten von 1,2 μs bis 2 μs für die CaCl-Emission aufsummiert. Das integrierte Signal ermöglicht eine Aussage über die maximale Intensität und ist in folgender Abbildung für die atomare Cl- und die molekulare CaCl-Emission in Abhängigkeit des Zementanteils dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit und Interpretation wurden die beiden Intensitätsverläufe standardisiert.

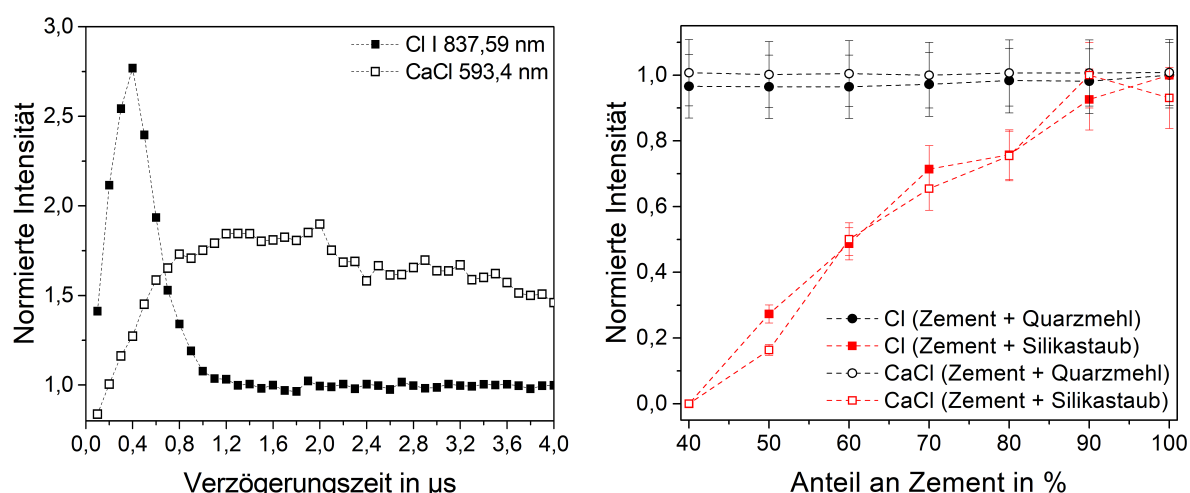


Abb. 4.43: Integriertes Cl und CaCl Signal in Abhängigkeit des Zementanteils und mit Hinzugabe von Gesteinskörnung mit gleich großer Korngröße zwischen Zement und Quarzmehl und einer deutlich kleiner Korngröße des Silikastaubs als der Zement.

Der Einfluss der Korngröße der Gesteinskörnung auf die atomare Cl-Emission konnte durch die zeitaufgelöste Detektion der molekularen CaCl-Emission bestätigt werden. Durch die Hinzugabe von hochfeinem Silikastaub erhöht sich der Anteil an Silizium und Sauerstoff im Plasma, da weniger Zement durch den Laser ablatiert wird. Im Gegensatz dazu verringert sich der Anteil an freien Calciumatomen für die Rekombination und molekulare Emission des metastabilen CaCl [58, 72, 172, 173]. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der

Intensität von dem Mischungsanteil zwischen Zement und Gesteinskörnung und der verwendeten Korngröße. Die Ergebnisse sind konsistent mit den nicht zeitaufgelösten LIBS-Messungen aus Abbildung 4.24 und bestätigen den Effekt der selektiven Laserablation und den Einfluss auf die Stöchiometrie des Materialabtrags aufgrund verschiedener Korngrößen.

4.5.1 Bestimmung des Energieeintrags durch Shadowgraphy

In den vorherigen Abschnitten ist dargestellt worden, dass die Korngröße der Gesteinskörnung in zement-gebundenen Werkstoffen einen Einfluss auf die stöchiometrische Ablation in LIBS-Analysen hat. Infolge der verschiedenen Korngrößen wird die Energie selektiv von der Probe aufgenommen. Zur experimentellen Ermittlung des Energieeintrags in das Material sind Untersuchungen zur laserinduzierten Schockwellenausbreitung durchgeführt worden. Dazu wurden bildgebende Untersuchungen, wie das Schattenbildaufnahmeverfahren, durchgeführt. Für die Detektion der Schockwelle, die durch das laserinduzierte Plasma ausgelöst wird, ist der Aufbau aus Abschnitt 3.2.3 verwendet worden. Aus dem Radius der Schockwelle wurde anschließend die Ausbreitungsgeschwindigkeit berechnet und der Energieeintrag in das Material über die Sedov-Taylor-Theorie abgeschätzt.

Die Ergebnisse der Schockwellenaufnahmen an einem Zementpressling sowie an zwei Proben mit Quarzmehl und Silikastaub sind in Abbildung 4.44 dargestellt und zeigen die radialsymmetrische Front der Schockwelle für verschiedenen Zeitpunkte. Die intensive Plasmastrahlung kann trotz Verwendung eines Neutralfilters mit 5 % Transmission (ND 1.5) nicht vollständig unterdrückt werden. Aus diesem Grund kann die Schockwelle erst ab einer Verzögerungszeit von $1,5\text{ }\mu\text{s}$ aufgenommen werden. Zur Erhöhung des Kontrastes der Schockwellen in der Abbildung 4.44, ist das Maximum der Skalierung für jede Aufnahme individuell angepasst worden. Es wurden die Ausgangsstoffe Zement (trockenes und hydratisiertes Pulver) und vier Proben mit einem Mischungsverhältnis von (Zement:Quarz) 70:30 und 50:50 mit jeweils unterschiedlicher Korngröße, mittels der Schattenbildtechnik analysiert. Für jeden Zeitschritt von $1,5\text{ }\mu\text{s}$ bis $6\text{ }\mu\text{s}$ sind 15 Aufnahmen gemacht und ausgewertet worden, sodass ein mittlerer Radius der Ausbreitungsfront sowie eine mittlere Geschwindigkeit mit Standardabweichung der Schockwellengeschwindigkeit angegeben werden kann. Aus den Schockwellengeschwindigkeiten in Abbildung 4.45 lässt sich schließen, dass sich

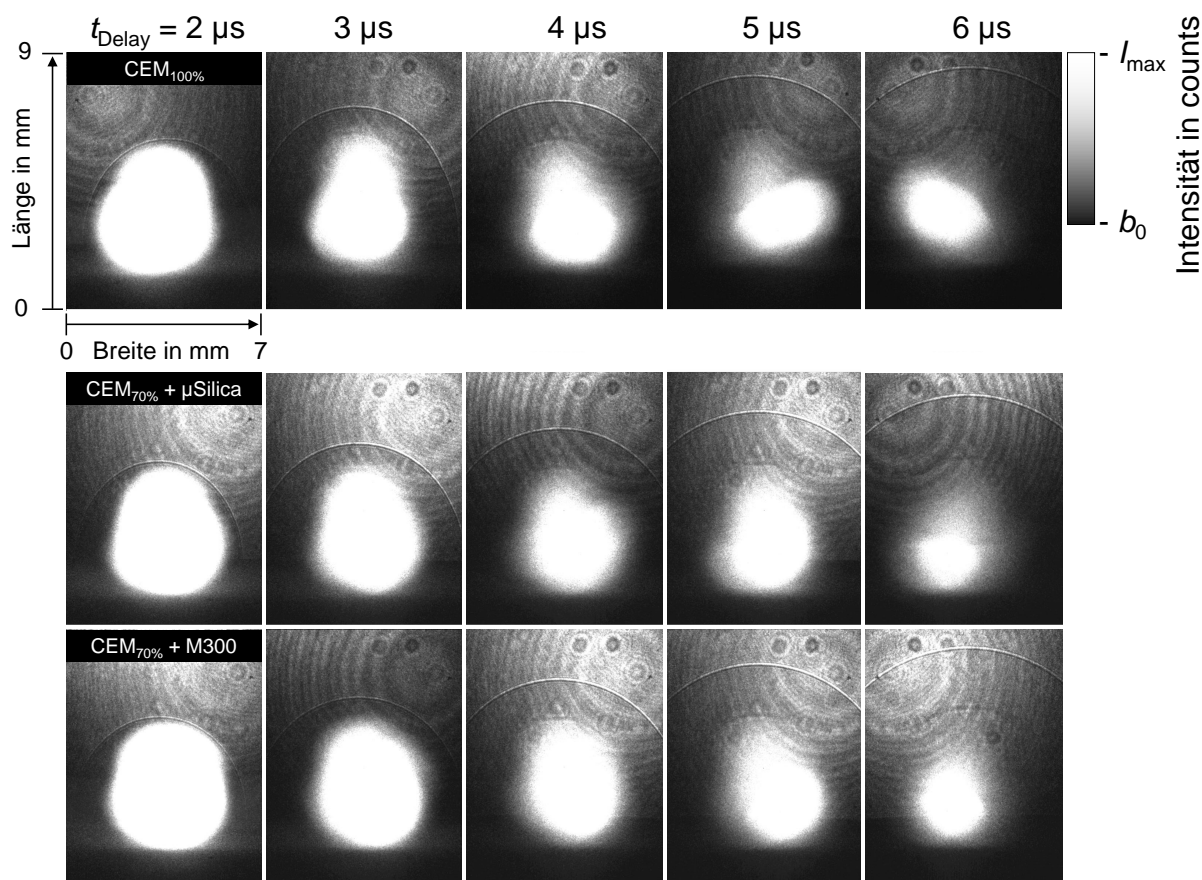


Abb. 4.44: Darstellung von Schattenabbildungen zur Aufnahmen der Schockwelle des laserinduzierten Plasmas an einem Zementpressling. Gleiche Skalierung entsprechend der minimalen (Untergrund b_0) und der maximalen Intensität I_{\max} .

die Ausbreitungsgeschwindigkeit zwischen dem trockenen und hydratisierten Zementpulver unterscheidet, jedoch nur bis zu einer Verzögerungszeit von ca. $3 \mu\text{s}$. Zu späteren Zeiten liegen die Geschwindigkeiten deckungsgleich übereinander und nähern sich der Schallgeschwindigkeit an.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Schockwelle der reinen Zementpresslinge und der Mischungen aus Zement und Quarzmehl sind nahezu gleich. Es hat sich gezeigt, dass das hinzugegebene Quarzmehl keinen Einfluss auf den Energieeintrag und die Schockwelle hat. Bei Hinzugabe von Silikastaub zum Zement nimmt die Anfangsgeschwindigkeit der Schockwelle geringfügig ab. Da eine Aufnahme der Schockwelle vor $1,5 \mu\text{s}$ aus experimentellen Gründen in dieser Arbeit nicht möglich ist, kann eine quantitative Abschätzung über den Energieeintrag in das Material nur bedingt erfolgen. Aus den zugrunde liegenden Messdaten konnte daher nur eine geringe Korrelation zwischen Schockwellengeschwindig-

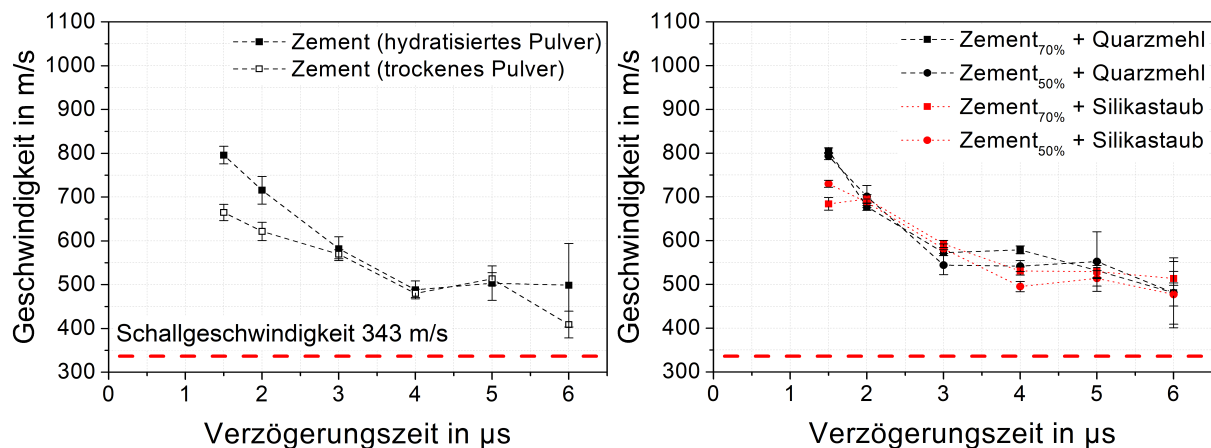


Abb. 4.45: Ermittelte Schockwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit der verschiedenen Materialien; Pressling aus trockenem und hydratisiertem Zementpulver (links) und jeweils zwei Mischungen von hydratisiertem Zementpulver mit Silikastaub und Quarzmehl (rechts).

keit und Korngröße gefunden werden. Die Geschwindigkeit der Schockwelle an den Proben mit Silikastaub liegen leicht unterhalb von denen mit Quarzmehl (siehe rechts in Abbildung 4.45). Die Ergebnisse erlauben lediglich einen qualitativen Vergleich; bestätigen aber einen Einfluss durch Silikastaub und einen fehlenden Einfluss in Anwesenheit von Quarzmehl im Zement. Mit einer Anpassung des experimentellen Aufbaus kann die Qualität der Daten deutlich erhöht werden, wodurch eine genauere Untersuchung des Energieeintrages möglich wäre [139].

Da dieses Experiment der Schattenbildtechnik eine detaillierte Betrachtung der materialabhängigen Anteile der Energie in die Schockwelle und in das Material ermöglicht, werden im Ausblick weiterführende experimentelle Untersuchungen diskutiert, die im Zuge dieser Arbeit leider nicht weiterverfolgt wurden.

4.5.2 Räumliche Ausbreitung der Elementemission

Die Expansion eines laserinduzierten Plasmas kann durch einen experimentellen Aufbau räumlich aufgenommen werden, wodurch das zweidimensionale Ausbreitungsverhalten des Plasmas oder der verschiedenen Elemente visualisiert werden kann. Aus diesen Aufnahmen lassen sich grundlegende Mechanismen und Erkenntnisse über die Laser-Material-Wechselwirkung und das zeitliche Verhalten der Elemente im Plasma ableiten. Um daher die zeitliche und räumliche Verteilung der Elemente Calcium, Silizium und Magnesium innerhalb der transienten Plasmen an den Mischungsproben mit Quarzmehl und mit Silikastaub untersuchen zu können, wurden die laserinduzierten Plasmen entlang der Ausbreitungsrichtung für die folgenden atomaren und ionischen Linien von Calcium, Silizium und Magnesium bildgebend untersucht:

1. Spektrallinien für Calcium: Ca I 422,6 nm, Ca II 315,4 nm
2. Spektrallinien für Silizium: Si I 288,4 nm, Si II 412,4 nm
3. Spektrallinien für Magnesium: Mg I 285,4 nm, Mg II 280,6 nm

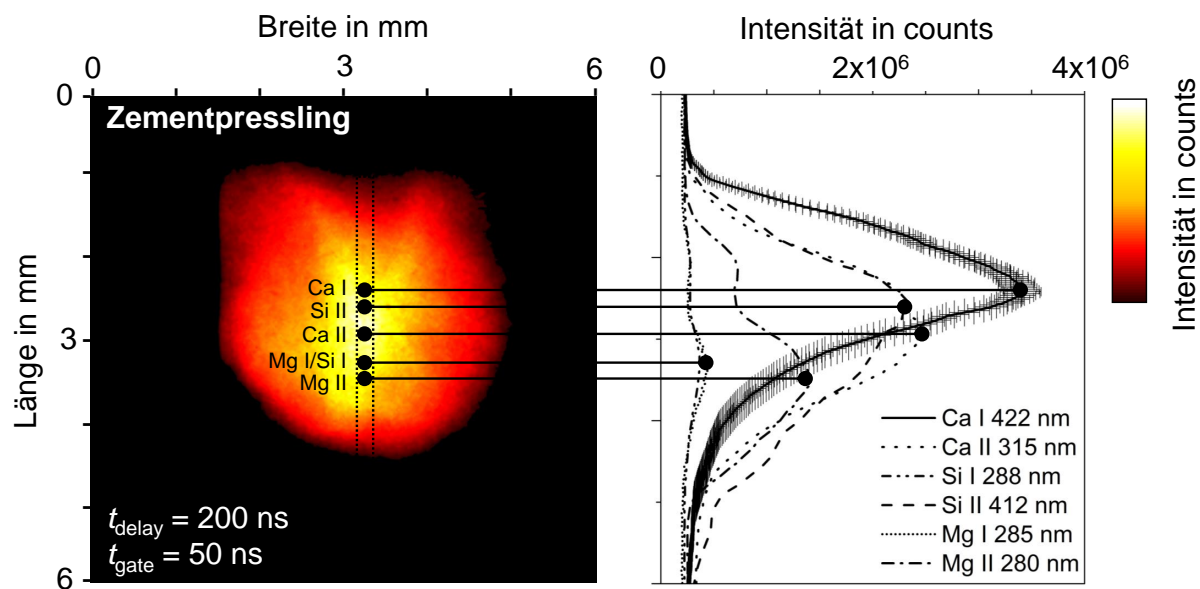


Abb. 4.46: Zweidimensionale Aufnahme eines laserinduzierten Plasmas an einem Zementpressling (links) und elementspezifische Verteilung (Profile) entlang der Ausbreitungsrichtung (rechts).

In Abbildung 4.46 ist eine zweidimensionale Aufnahme eines Plasmas, dass an einem Zementpressling gemessen worden ist, für eine Verzögerungszeit von 200 ns dargestellt. Es

sind drei verschiedene Gitterpositionen definiert worden. Aus den zweidimensionalen Aufnahmen der Plasmen an den definierten Gitterpositionen lassen sich die zeitlichen und räumlichen Verteilungen dieser Elemente zu einem bestimmten Zeitpunkt darstellen. Durch Zusammenfügen der bildgebenden Aufnahme für die verschiedenen Gitterpositionen und den zugehörigen elementspezifischen Profilen (siehe Abbildung 4.47), konnten Erkenntnisse über die räumliche und zeitliche Ausbreitung der Elemente im Plasma in Abhängigkeit der Korngröße und verschiedenen Mischungsverhältnissen gewonnen werden.

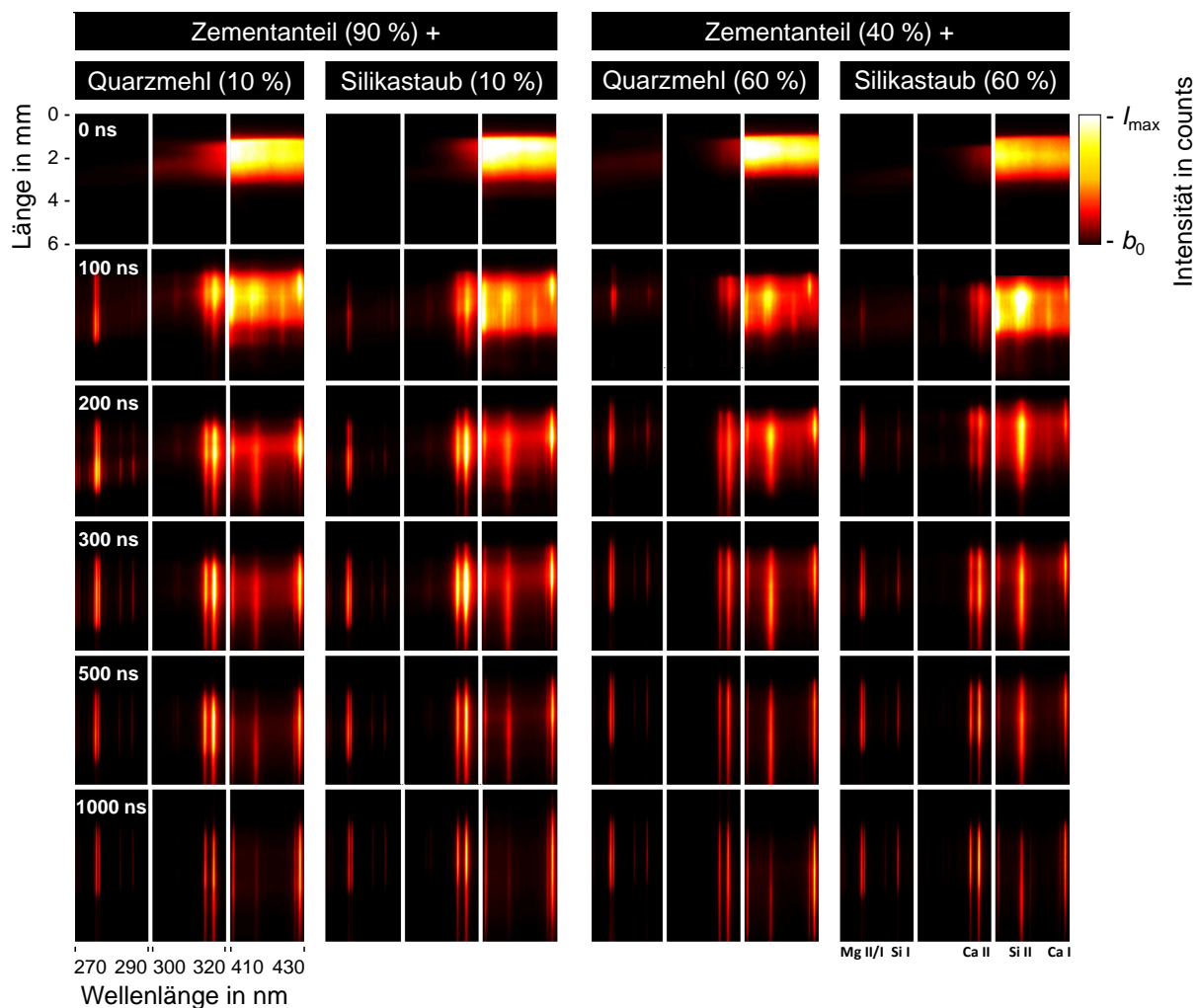


Abb. 4.47: Zeitaufgelöste und räumliche Bildgebung von Elementemissionen in laserinduzierten Plasmen an Presslingen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung.

Die Messungen wurden mit dem experimentellen Aufbau zur Plasmabildgebung (siehe Abschnitt 3.2.3) durchgeführt. Die Plasmastrahlung ist in der ersten Beugungsordnung des

Gitters, mit einer Verzögerungszeit von t_{delay} in 100 ns-Schritten und einer Integrationszeit von $t_{\text{gate}} = 50$ ns wellenlängenselektiv detektiert worden. Für jede Gitterposition und jede Verzögerungszeit wurden 15 Aufnahmen akkumuliert, um etwaige Messunsicherheiten aus dem Aufbau oder der Probe erfassen zu können. Die Ergebnisse der Elementausbreitung für verschiedene Zeitabschnitte und Wellenlängenbereiche ist in folgender Abbildung exemplarisch für zwei Proben dargestellt. In dem ersten Zeitschritt $t_{\text{delay}} = 0$ ist die anfängliche Untergrundstrahlung des Plasmas, ohne charakteristische Spektrallinien, zu erkennen. Nach den ersten 100 ns reduziert sich diese und erst ab einer Verzögerungszeit von $t_{\text{delay}} > 100$ ns können elementspezifische Linien der Elemente Ca, Mg und Si detektiert werden. Bei einer Verzögerungszeit von $t_{\text{delay}} > 500$ ns erfolgt eine Annäherung der Elementverteilungen im Plasma bis schließlich eine annähernd homogene Verteilung der unterschiedlichen Elemente im Plasma vorliegt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Aufnahmen entlang eines vertikalen Plasmaquerschnitts erfolgt sind (Schnittebene definiert durch den Eintrittsspalt) und die zweidimensionalen Elementverteilungen im Plasma nicht zwangsweise homogen vorliegen [32]. Zudem können die Randbereiche des Plasmas, aufgrund von Dichte- und Temperaturgradienten, Abweichungen in der Elementverteilung aufweisen. Dies ist im Zuge dieser Arbeit nicht weiter untersucht worden. Es wurden primär die elementspezifischen Profile in Abhängigkeit der Mischung zwischen Zement und feiner Gesteinskörnung sowie der Korngröße untersucht. Die entsprechenden Profile für die Probe mit einem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung von 90:10, 70:30 und 40:60 sind dabei für die Verzögerungszeiten 100 ns, 200 ns, 300 ns, 500 ns und 1000 ns untersucht worden. In den folgenden Abbildungen 4.48 bis 4.50 wurden jeweils die entsprechenden Proben mit gleichem Mischungsverhältnis aber unterschiedlicher Korngröße der Gesteinskörnung paarweise gegenübergestellt.

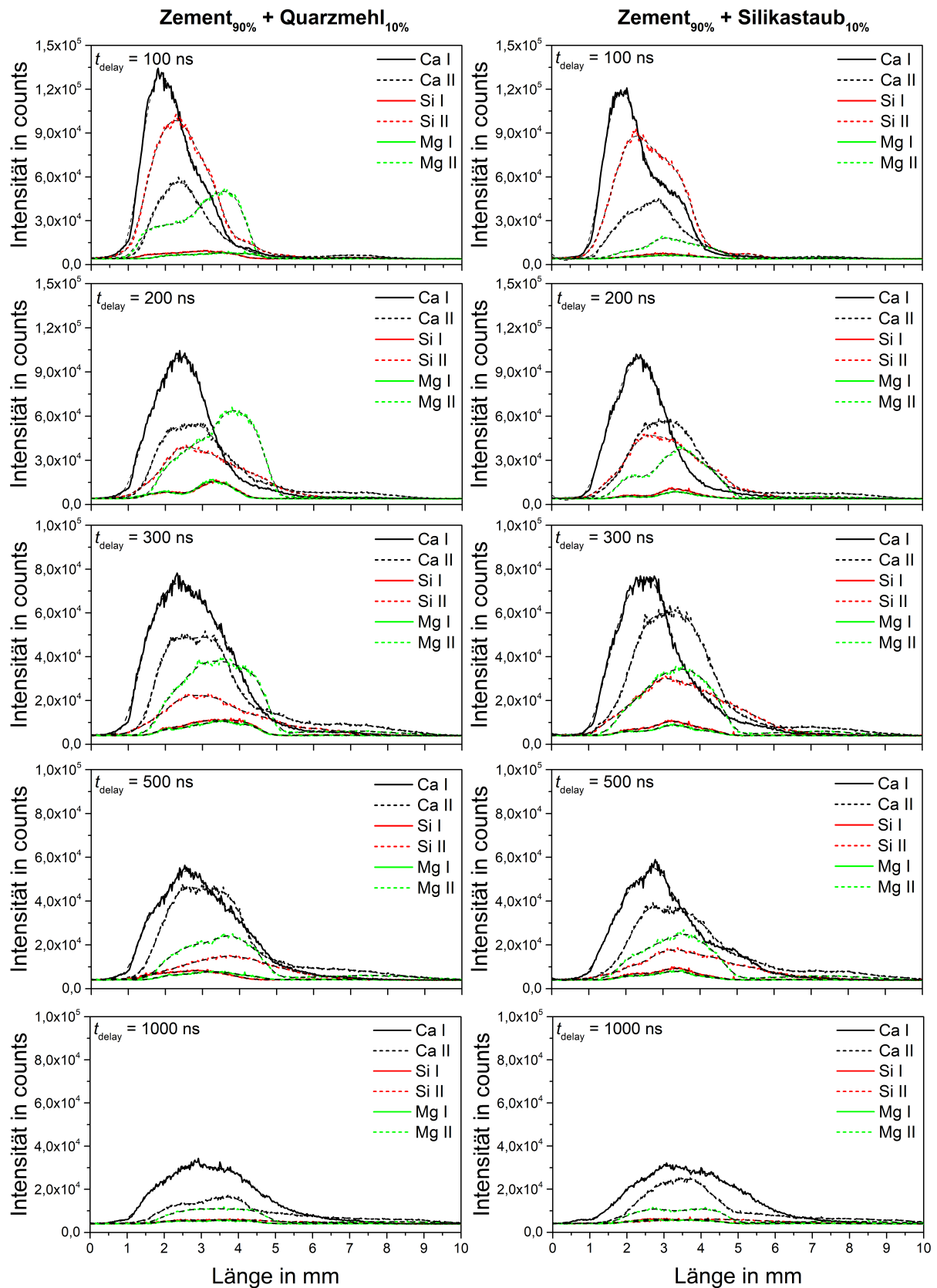


Abb. 4.48: Räumliche Elementverteilung von atomarem und ionischen Calcium, Silizium und Magnesium für Proben mit definiertem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung (90:10).

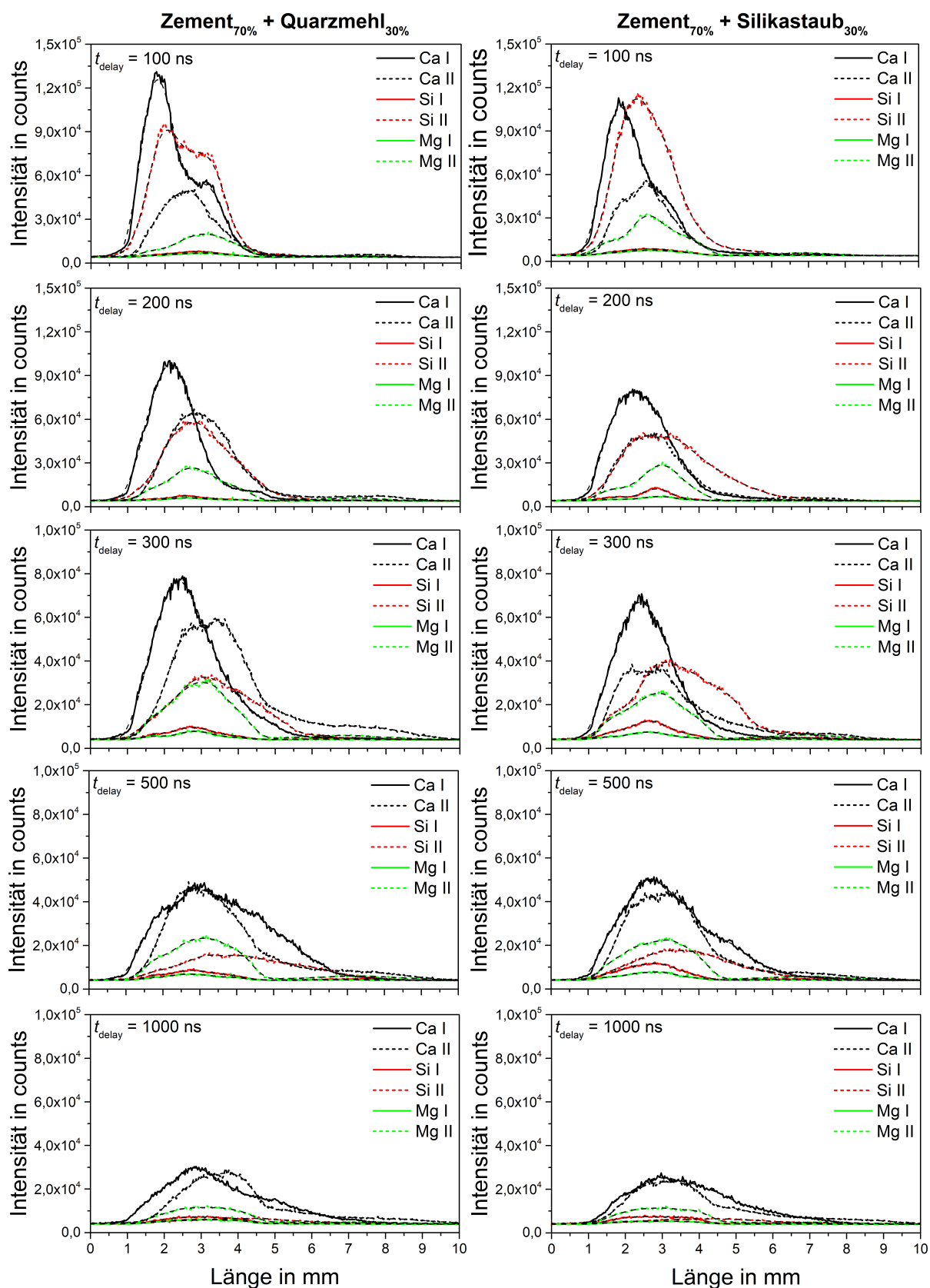


Abb. 4.49: Räumliche Elementverteilung von atomarem und ionischen Calcium, Silizium und Magnesium für Proben mit definiertem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung (70:30).

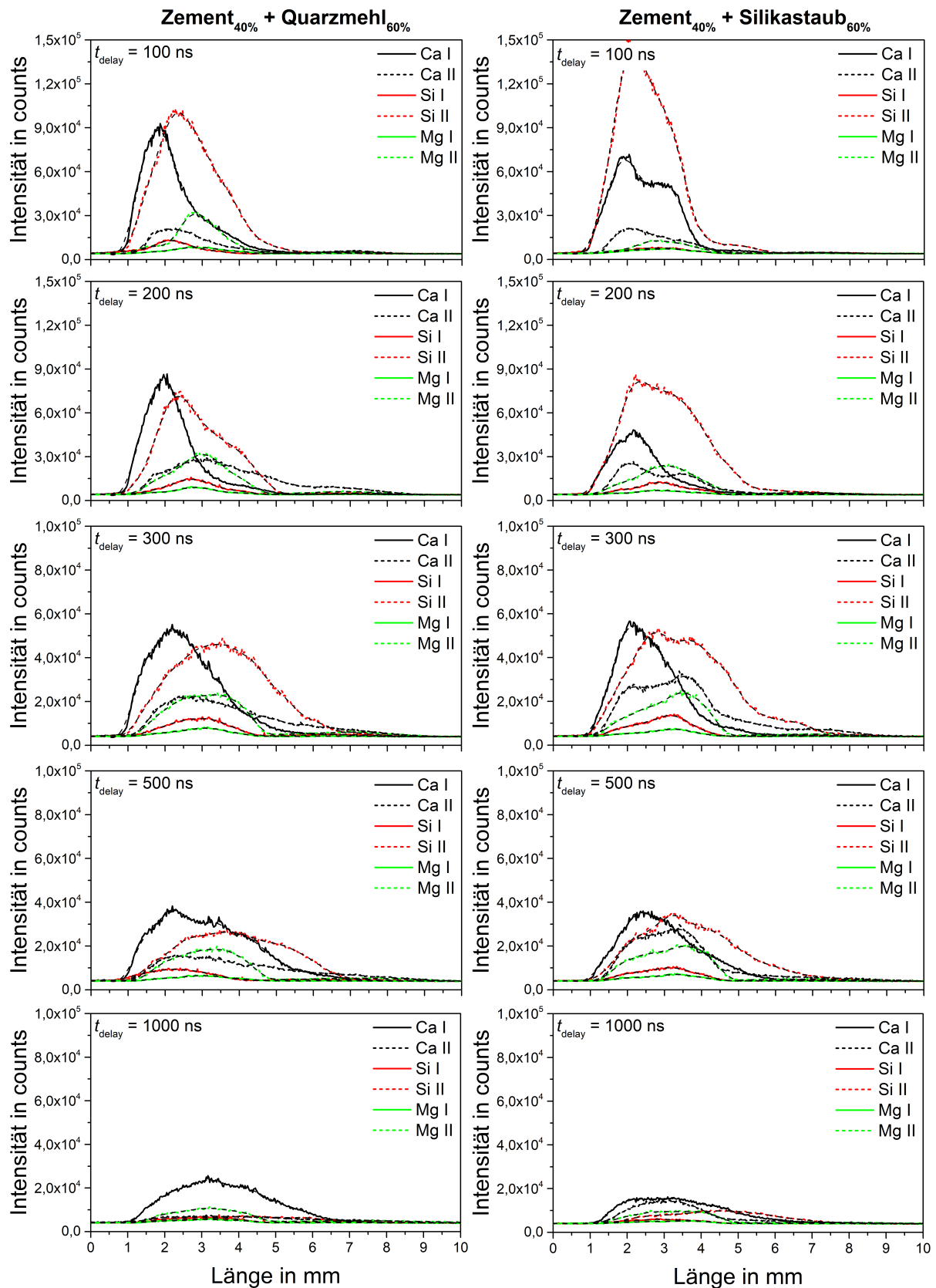


Abb. 4.50: Räumliche Elementverteilung von atomarem und ionischen Calcium, Silizium und Magnesium für Proben mit definiertem Mischungsverhältnis von Zement und Gesteinskörnung (40:60).

Das erste Probenpaar mit einem Mischungsverhältnis von 90:10 in Abbildung 4.48 zeigt lediglich geringe Abweichungen zwischen den Elementprofilen. Die Verteilungen im ersten Zeitschritt von 200 ns weisen eine hohe Übereinstimmung der örtlichen Ausbreitung und des Intensitätsverlaufs entlang des Plasmas auf, nur bei der Intensität von ionisiertem Magnesium Mg II zeigen sich Unterschiede. Mit steigender Verzögerungszeit ist ein Abfall der Intensitäten und eine näherungsweise Homogenisierung der Elemente über den Plasmaquerschnitt zu erkennen. Für das zweite Probenpaar mit einem Mischungsverhältnis von 70:30 in Abbildung 4.49 zeigen sich Unterschiede in der Ausbreitung von Calcium und Silizium in den ersten 100 ns des Plasmas. Im Gegensatz zum Quarzmehl reduziert die Zugabe von Silikastaub den Intensitätsanstieg von Calcium. Es zeigt sich zudem eine höhere Intensität von Silizium. Das Verhältnis zwischen den ionischen Linien Ca II und Si II unterscheidet sich. Das dritte Probenpaar mit einem Mischungsverhältnis von 40:60 in Abbildung 4.50 weist signifikante Unterschiede in den ersten 200 ns der Plasmabildung auf. Dabei lässt sich erkennen, dass die Intensität von ionisiertem Silizium im Fall des zugegebenen Silikstaubs höher ist als für den Fall des Quarzmehls. Aufgrund der hohen zeitlichen Dynamik der laserinduzierten Plasmen findet ab einer Verzögerungszeit von $t_{\text{delay}} > 500$ ns eine räumliche Homogenisierung der Elemente statt. Die unterschiedlichen Profile in der frühen Plasmaphase stimmen mit den bisherigen Ergebnissen überein und bestätigen den unterschiedlichen Energieeintrag in das Material in Abhängigkeit der Korngröße und Mischung, da sich signifikante Unterschiede nur bei der Hinzugabe von Silikastaub feststellen lassen.

4.5.3 Stöchiometrische Laserablation

Der Begriff der stöchiometrischen Laserablation wird im Folgenden auf Basis der bisherigen Ergebnisse eingeführt und diskutiert [21, 74]. Er beschreibt im Wesentlichen die Möglichkeit zur vollständigen Erfassung der chemischen Zusammensetzung durch eine Messung.

Bei der Verwendung von LIBS wird davon ausgegangen, dass das verdampfte Material der Oberfläche im Plasma repräsentativ für die zu untersuchende Probe ist. Lässt sich aus der Zusammensetzung des Plasmas, unter Berücksichtigung der entsprechenden Emissionslinien, auf die Elementzusammensetzung der Probe schließen so wird von stöchiometrischer Ablation gesprochen. Im Fall einer heterogenen Probe, wie am Beispiel von Beton

vorgestellt, liegen mehrere Materialphasen vor, die für eine zuverlässige Quantifizierung zu berücksichtigen sind. Nimmt die Konzentration einer Phase z.B. des Zementanteils ab, so wirkt sich dies auf die Elementintensität in den Spektren der laserinduzierten Plasmen aus. Basierend auf den Untersuchungen zur optischen und thermischen Wechselwirkung in den Abbildungen 4.36 und 4.32 wurde gezeigt, dass der Zement primär durch die verwendete Laserstrahlung abgetragen wird als die Gesteinskörnung. Die Ablation der Bindemittelmatrix ist demnach größer, sodass die grobe Gesteinskörnung nach mehreren Laserpulsen freisteht und lediglich einen geringen Materialabtrag zeigt. Der Materialabtrag für die verschiedenen Feststoffphasen im Beton ist in Abbildung 4.51 dargestellt. Dabei zeigen die Mikroskopieaufnahmen den Bereich der laserinduzierten Ablation, welcher durch den wiederholten Materialabtrag mit 50 Laserpulsen/Messpunkt erzielt worden ist.

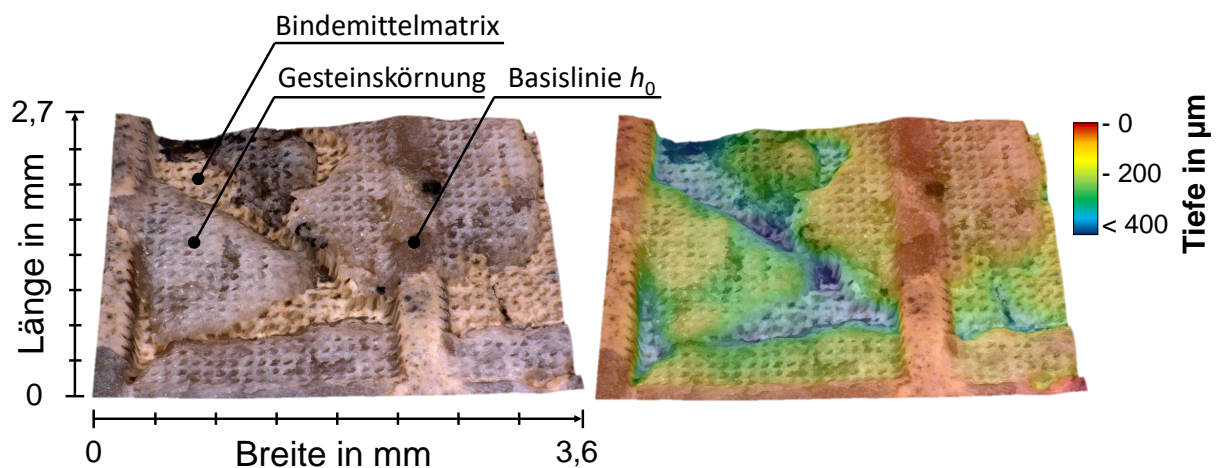


Abb. 4.51: 3D-Mikroskopieaufnahme einer Messfläche nach der LIBS-Messung an einer Mörtelprobe (links) und farbkodierte Tiefeninformation der laserinduzierten Ablation (rechts).

Aufgrund verschiedener materialspezifischer Eigenschaften erfolgt die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in den unterschiedlichen Phasen ungleichmäßig und der stöchiometrische Materialabtrag kann gestört sein. Die Zusammensetzung des Mehlkornanteils ändert sich aufgrund der Hinzugabe von feiner Gesteinskörnung oder von Betonzusatzstoffen. Aus dem veränderlichen Verhältnis von Zement und feiner Gesteinskörnung resultiert der Einfluss auf die LIBS-Ergebnisse. Die folgende Mikroskopieaufnahme an einer Mörtelprobe mit 2 mm Größtkorn zeigt die Bindemittelmatrix zwischen der Gesteinskör-

nung sowie die Phasengrenzen. Innerhalb des Laserspots treten verschiedene Mischungsverhältnisse der Mikro-Heterogenität auf.

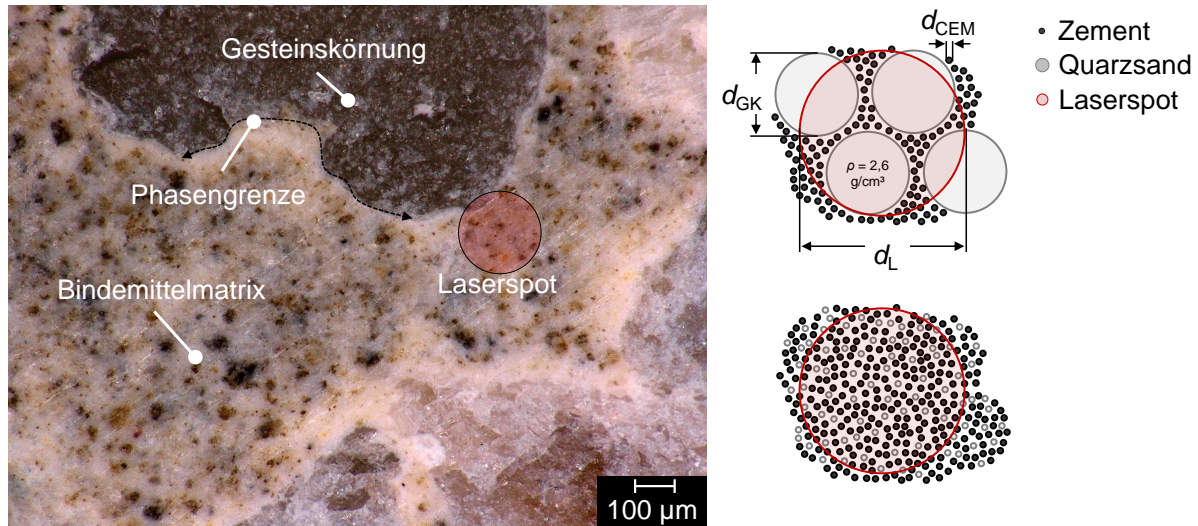


Abb. 4.52: Mikroskopieaufnahme einer Mörtelprobe zur Beschreibung der verschiedenen Feststoffphasen (links) und ein Teilchenmodell mit kleiner werdender Korngröße in Relation zur Laserspotgröße (rechts).

Das Teilchenmodell in Abbildung 4.52 zeigt jeweils die Relation des Gemisches aus Zement und Gesteinskörnung zur Laserspotgröße. Im oberen Modell ist die Gesteinskörnung größer als der Zement, im unteren hingegen kleiner. Mit kleiner werdender Korngröße der Gesteinskörnung erfolgt eine homogene Mischung aus den beiden Stoffen. Der Grad der Homogenisierung ist mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht worden.

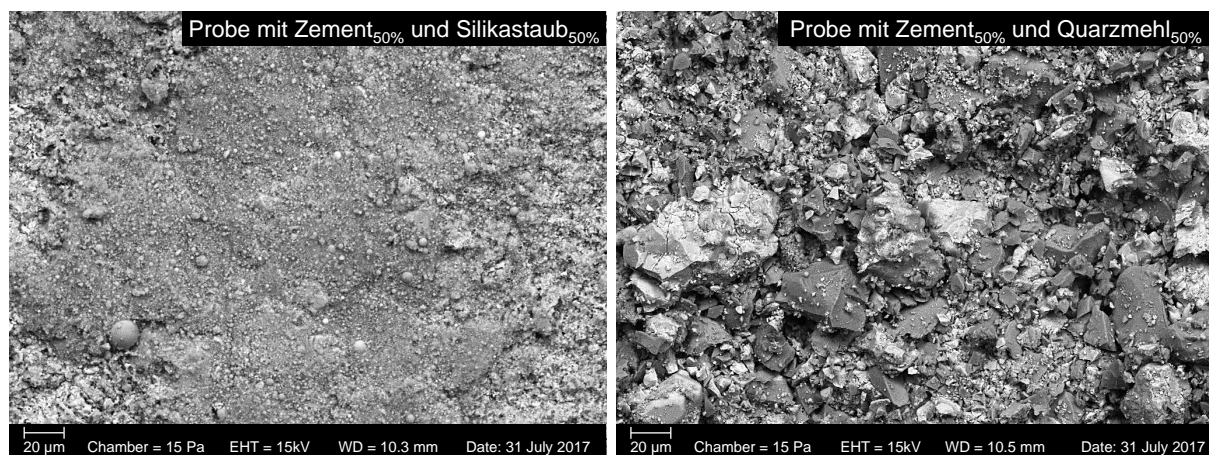


Abb. 4.53: REM-Aufnahmen von zwei Presslingen (Trockenmischungen) mit Zement und einer kleinen Korngröße der Gesteinskörnung (links) und einer gleich großen Korngröße der Gesteinskörnung (rechts).

In Abbildung 4.53 sind zwei REM-Aufnahmen von Trockenmischungen von Zement und Gesteinskörnung mit zwei unterschiedlichen Korngrößen jeweils im Verhältnis 50% zu 50% dargestellt. Die Wechselwirkung des Lasers mit den jeweiligen Bereichen der Proben führt einem Energieeintrag mit einem resultierendem Materialabtrag. Die feinkörnige Struktur erlaubt einen hohen Grad an Homogenisierung und führt somit zu einem homogenen Stoffgemisch auf den der Laserpuls trifft (siehe Abbildung 4.53 links). Dieses Stoffgemisch erlaubt die Verdünnung des Gemisches aus Zement und Gesteinskörnung und führt zu dem in Abbildung 4.23 dargestellten linearen Emissionsverlauf, welcher experimentell mit LIBS ermittelt worden ist. Bei der grobkörnigen Struktur wird der Zement aufgrund seiner höheren Absorption überproportional abgetragen (siehe Abbildung 4.53 rechts). Die grobkörnige Gesteinskörnung absorbiert die Laserenergie nur schwach und hat damit nur einen geringen Anteil im Plasma. Aus diesem Grund zeigt die LIBS-Analyse in Fall einer groben Gesteinskörnung über einen großen Mischungsbereich lediglich die Emissionen aus dem Zement und führt zu dem nichtlinearen Verhalten, wie in Abbildung 4.22 zu sehen. Erst bei einer großen Menge von hinzugegebenem Quarzmehl ist ein Einfluss auf die Elementemission festzustellen. Um den Bereich der Laserablation genauer untersuchen zu können, wurde an den polierten Teilstücken der Validierproben aus Abbildung 3.19 mehrere laserinduzierte Krater erzeugt. Die Krater wurden mit einem Messpunktabstand von 0,2 mm in die Probe eingebracht. Jeder Messpunkt besteht dabei aus sechs aufeinander folgenden Laserpulsen. Im Anschluss wurden die Proben mit einer wenigen nanometerdicken Kohlenstoffschicht bedampft, um eine elektrische Aufladung der Proben durch den Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops zu verhindern. Die REM-Aufnahmen der Bindemittelmatrix im unbehandelten Zustand und mit Laserablationskratern für eine Probe mit Silikastaub und eine mit Quarzmehl sind in folgender Abbildung gezeigt.

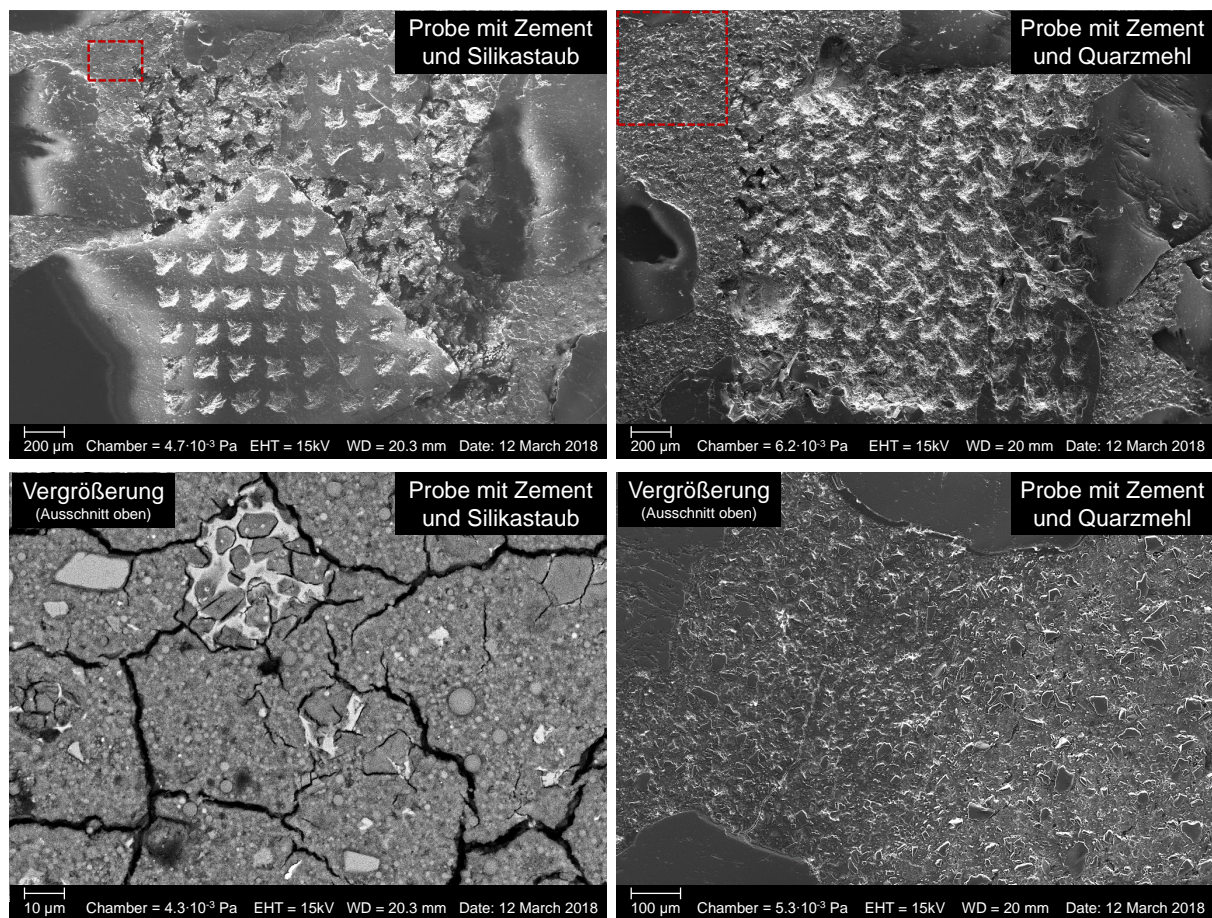


Abb. 4.54: REM-Aufnahmen der Validierproben mit unterschiedlicher hydratisierter Bindemittelmatrix für ein Stoffgemisch von Zement und Silikastaub (links) und Zement mit Quarzmehl (rechts).

Die jeweils obere REM-Aufnahme zeigt die laserinduzierten Ablationskrater an der Bindemittelmatrix und an der Gesteinskörnung. Eine Vergrößerung der unbehandelten Oberflächen (keine Ablationskrater) aus Abbildung 4.54 zeigt, dass der feine Silikastaub inmitten der Bindemittelmatrix homogen verteilt und gebunden ist. Das Quarzmehl ist ebenfalls homogen in der Bindemittelmatrix verteilt, bewirkt aber aufgrund der größeren Korngröße eine Inhomogenität bei der Laserablation.

Für die eindeutige Identifizierung der einzelnen Bestandteile ist eine EDX-Analyse⁶ durchgeführt worden. Dazu wurden zwei Proben mit identischer Zusammensetzung aber unterschiedlicher Korngröße der Gesteinskörnung mit REM und EDX analysiert. Die grobe Quarz-Gesteinskörnung (1) ist in den REM-Aufnahmen eindeutig zu erkennen und auch

⁶Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX; engl. energy dispersive X-ray spectroscopy

die feinen und kreisrunden Körnungen des Silikastaubs (2) sind eindeutig zu identifizieren. Die Bindemittelmatrix (3) zwischen der Gesteinskörnung wurde durch die EDX-Analyse bestimmt und zugeordnet. In der zweiten REM-Aufnahme ist die Probe mit zugegebenem Quarzmehl zu sehen. Die einzelnen Körner des Quarzmehls (2) wurden wieder durch EDX zugeordnet.

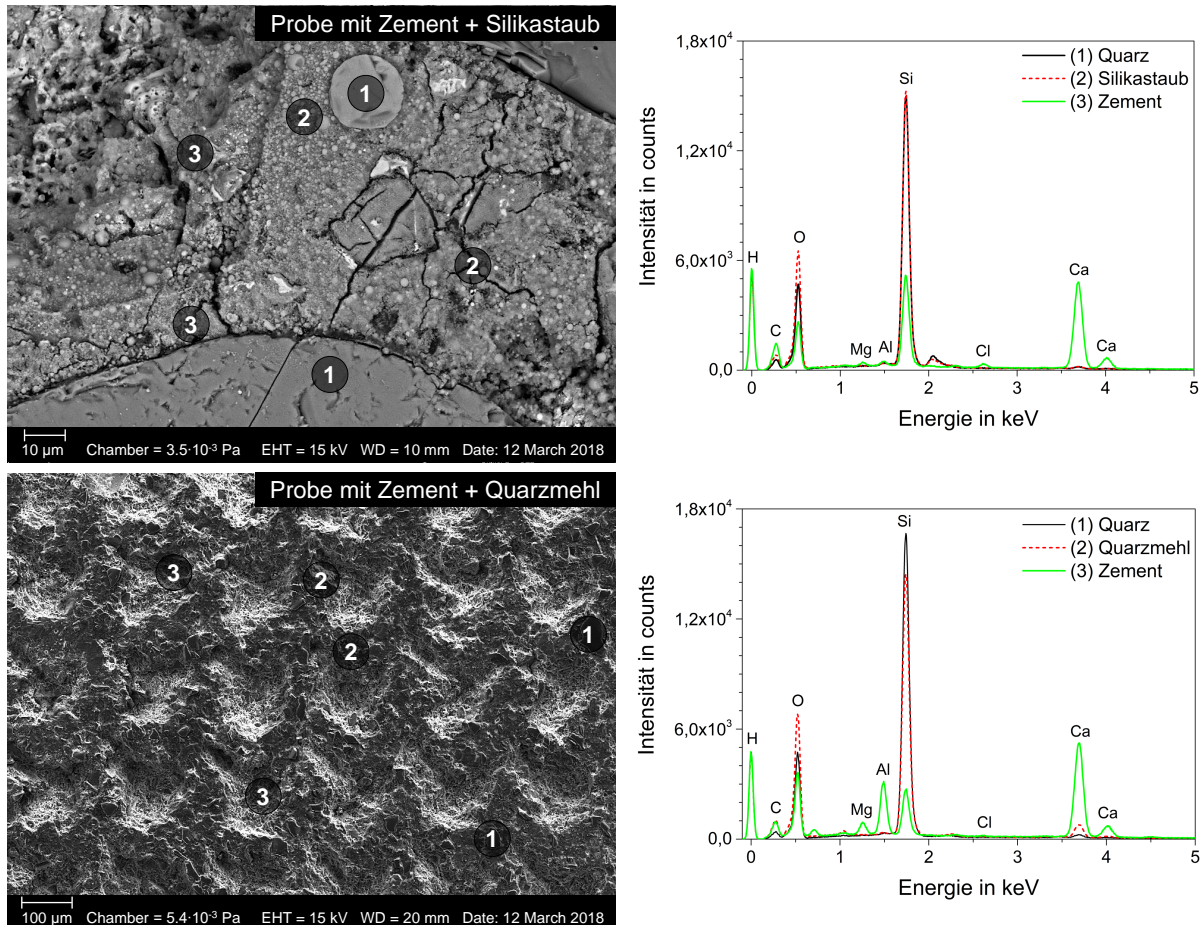


Abb. 4.55: REM-Aufnahmen von zwei Proben mit unterschiedlicher Korngröße der Gesteinskörnung (links) und zugehörige Spektren der EDX-Analyse für die einzelnen Bestandteile (rechts).

Um die korrekte Quantifizierung der Elementkonzentration mit LIBS sicherzustellen wurde ein Modell für den quantitativen Transfer der Ergebnisse aufgestellt. Dazu ist eine Fallunterscheidung, unter Berücksichtigung von aktuellen Regelwerken für die Betonherstellung vorgenommen worden, um den Einfluss des variierenden Mehlkornanteils im Beton auf die LIBS-Messung kategorisch einordnen zu können. Der Mehlkornanteil beschreibt den Anteil an feinen Bestandteilen im Beton wie Zement, Betonzusatzmittel und Gesteinskör-

nung mit einer Körnung unterhalb von 0,125 mm. Dabei ist der höchstzulässige Mehlkorngehalt in Abhängigkeit von der Expositionsklasse bei der Betonherstellung begrenzt. Nach der DIN EN 206 liegt der Zementanteil im Mehlkorn bei mindestens 65 %, wonach lediglich 35 % feine Gesteinskörnung und Betonzusatzstoffe die LIBS-Analyse beeinflussen können. Im Folgenden ist ein Teilchenmodell abgebildet, welches die unterschiedlichen Korngrößen der hinzugegeben Gesteinskörnung schematisch darstellt.

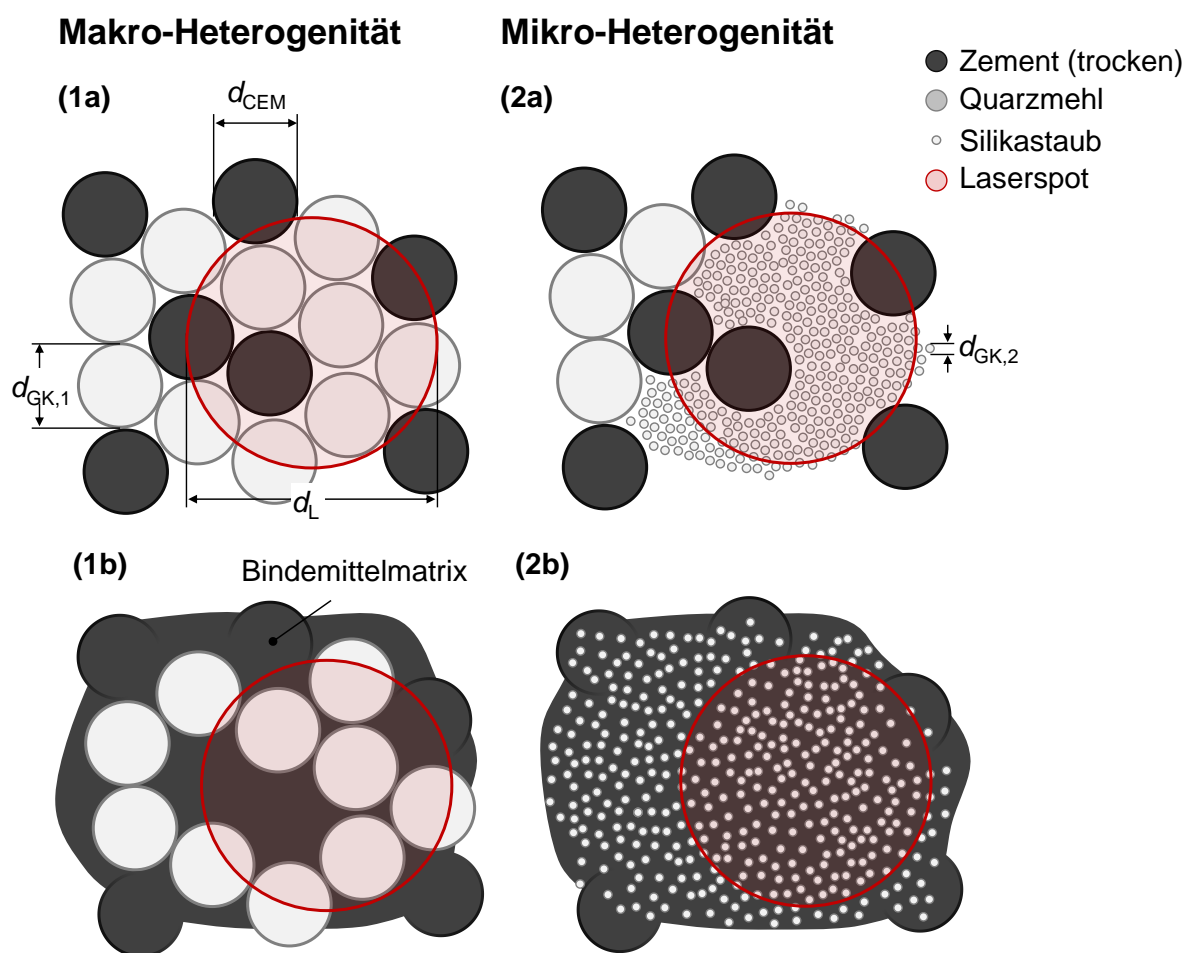


Abb. 4.56: Schematische Darstellung der Verteilung von einem Stoffgemisch von Zement und Gesteinskörnung mit unterschiedlicher Korngröße.

Das linke Modell beschreibt ein Stoffgemisch aus Zement und Quarzmehl, das rechte Modell hingegen eine Mischung aus Zement und Silikastaub. Durch das Verhältnis der verschiedenen Korngrößendurchmesser $d_{\text{GK},i}$ der Gesteinskörnung sowie des trockenen Zementpulvers d_{CEM} ist eine Abschätzung über die Anzahl der Teilchen innerhalb der Laserspotgröße möglich. Die makroskopische Betrachtung in Abbildung 4.56 zeigt, dass die

Mischung von Zement und Quarzmehl mit gleicher Korngröße zwischen beiden als homogenes Stoffgemisch vorliegt. Die oberen Modelle (1a) und (2a) skizzieren den Fall einer trockenen Mischung von Zement und Gesteinskörnung; die unteren Modelle (1b) und (2b) hingegen den Fall einer hydratisierten Bindemittelmatrix mit Gesteinskörnung. Das folgende Modell zeigt einen schematischen Vergleich für die nicht-stöchiometrische und die stöchiometrische Ablation für unterschiedliche Korngrößen der Gesteinskörnung inmitten der Bindemittelmatrix.

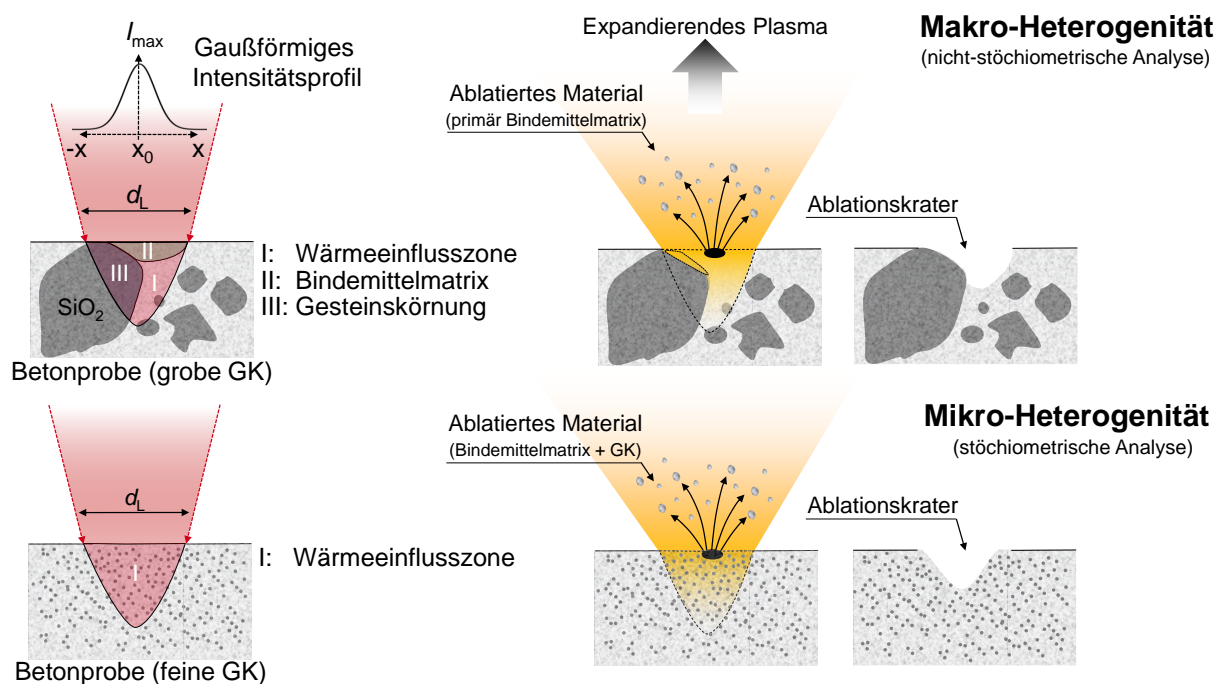


Abb. 4.57: Modell für die laserinduzierte Ablation bei einer LIBS-Messung an Beton in Abhängigkeit der Korngröße der Gesteinskörnung. Makro-Heterogenität für Quarzmehl (oben) und Mikro-Heterogenität mit Silikastaub (unten).

Aufgrund der unterschiedlichen optischen und thermischen Eigenschaften erfolgt der Energieeintrag in das Material bei einer größeren oder gleichgroßen Korngröße von Zement und Quarzmehl ungleichmäßig und resultiert in dem bereits diskutierten nichtlinearen Verhalten der Emissionslinien (siehe oben in Abbildung 4.57). Die Mischung von Zement mit Silikastaub stellt hingegen bei makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung ein homogenes Stoffgemisch dar und hat daher zu dem dargestellten linearen Emissionsverhalten der Spektrallinien in der LIBS-Messung geführt (siehe unten in Abbildung 4.57).

4.6 Neue Möglichkeiten für die Baustoffanalytik mit LIBS

Basierend auf den Ergebnissen in dieser Arbeit ergeben sich neben einer zuverlässigen Quantifizierung von Elementkonzentrationen im Beton neue Möglichkeiten für die Anwendung von LIBS. Im Wesentlichen werden zwei Erkenntnisse diskutiert; die direkte Chloridbestimmung am homogenisierten Bohrmehl und die selektive Erfassung von Elementkonzentration bezogen auf eine bevorzugte Feststoffphase im Beton.

Für die Abschätzung der Restlebensdauer von Stahlbetonbauwerken ist die quantitative Eindringtiefe der Chloride bezogen auf die Bindemittelmatrix ein wichtiger Kennwert. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ermitteln die Standardverfahren lediglich den Gesamtchloridgehalt bezogen auf das homogenisierte Bohrmehl inklusive der gemahlenen Gesteinskörnung (Gesamtmasse = Einwaage). Eine Verdünnung der Konzentration durch die Anwesenheit von Gesteinskörnung in der nasschemischen Analyse wird im Nachhinein über einen Korrekturfaktor ausgeglichen. Da dieser Korrekturfaktor meist unbekannt bzw. nur mit großem analytischem Aufwand bestimmt werden kann, werden in der Baupraxis Schätzwerte verwendet. Durch die Anwendung von LIBS konnte der Einfluss des ungenauen Schätzwertes vermieden werden, weil die zweidimensionale Messung eine Berücksichtigung der Heterogenität erlaubt. Basierend auf den LIBS-Ergebnissen dieser Arbeit hat die Gesteinskörnung einen korngößenabhängigen Einfluss auf die Quantifizierung von Cl in Beton mittels LIBS. Da die grobe Gesteinskörnung mittels LIBS erfasst werden konnte, muss in Zukunft lediglich der Einfluss der feinen Bestandteile des Mehlkorngehalts berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse über den Einfluss der Gesteinskörnung mit einer Korngröße von $d_{\text{mean}} \geq 40 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 4.22) ist gezeigt worden, dass ein signifikanter Einfluss erst ab einem hohen Mengenanteil von über 50 % vorliegt. Somit kann der Einfluss der mit LIBS nicht trennbaren feinen Gesteinskörnung zwischen $125 \mu\text{m}$ und $40 \mu\text{m}$ im Mehlkorn bei der quantitativen Analyse vernachlässigt werden. Die übrigen Feinstbestandteile, die eine Korngröße von $d_{\text{mean}} < 40 \mu\text{m}$ aufweisen, können aufgrund ihres geringen Anteils vernachlässigt werden. Der Silikastaubanteil im Zement ist nach der DIN EN 197 auf maximal 10 % begrenzt. Aufgrund der normativen Eingrenzungen für die Hinzugabe von feinen Bestandteilen kann der Einfluss auf die LIBS-Analyse

von Beton, ohne zusätzlichem Silikastaub, als vernachlässigbar klein angesehen werden. Bei der zusätzlichen Verwendung von Silikastaub beträgt die relative Unsicherheit in der Quantifizierung mit LIBS weniger als 10 % (siehe Abbildung 4.23 und 4.24).

Direkte Chloridbestimmung am homogenisierten Bohrmehl

Um dieses Ergebnis mit Bezug auf die quantitative Elementanalyse mit LIBS zu überprüfen, sind die zementbasierten Kalibrierproben mit und ohne hinzugegebener Gesteinskörnung aus Tabelle 3.5 mit LIBS analysiert worden. Die LIBS-Messungen wurden an den jeweiligen Presslingen mit einer Messfläche von 20 mm x 20 mm und einer Auflösung von 0,5 mm x 0,5 mm durchgeführt. Aus den gemessenen 1600 Spektren erfolgte eine Bestimmung der mittleren SUV-Werte y_{SUV} . Zusammen mit den Referenzwerten c_i aus der nasschemischen Analyse wurde eine lineare Regression erstellt, welche eine Umrechnung der Intensitätswerte in eine Elementkonzentration ermöglicht.

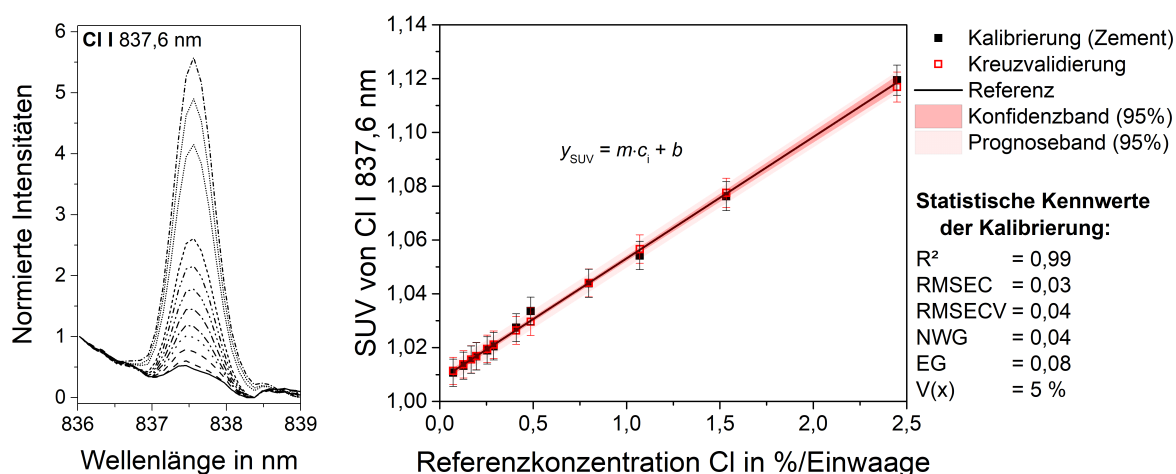


Abb. 4.58: Konzentrationsabhängige Spektrallinie von Cl (links) und die Erstellung einer Kalibrierung aus den normierten Intensitäten der Spektren (SUV-Werte) und den Referenzwerten (rechts).

In Abbildung 4.58 ist eine Kalibrierung mit zugehörigen statistischen Kennwerten dargestellt [119]. Für die homogenisierten Zementsteinproben ohne hinzugegebener Gesteinskörnung (Kalibrierproben) ist die Chloridkonzentration bezogen auf die Einwaage der nasschemischen Analyse gleichzusetzen mit dem Zementgehalt und dem gebundenen Wasser. Ein Vergleich zwischen den nasschemischen und den mit LIBS ermittelten Chloridkonzentrationen ist in Abbildung 4.59 gezeigt.

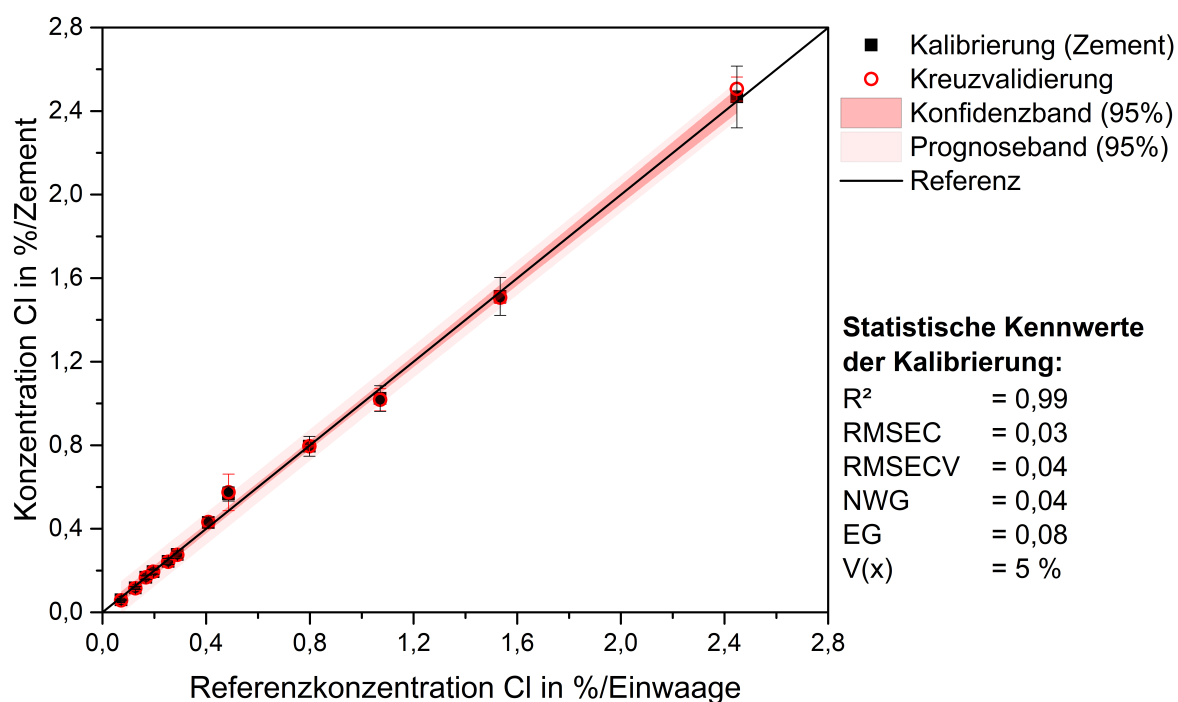


Abb. 4.59: Vergleich zwischen nasschemisch und mit LIBS bestimmten Chloridkonzentrationen an den homogenisierten Zementpresslingen.

Mittels der gleichen Messprozedur sind im Anschluss die zementbasierten Mörtel- bzw. Betonproben mit hinzugegebener Gesteinskörnung (Validierproben, siehe Tabelle 3.5) analysiert worden. Durch die erstellte Kalibrierung aus Abbildung 4.58 können die gemessenen Intensitätswerte in eine Elementkonzentrationen umgerechnet werden. Die mit LIBS ermittelten Elementkonzentrationen von Cl an den Validierproben sind anschließend zusammen mit den Referenzwerten aus der nasschemischen Analyse (Einwaage) verglichen worden.

Die Abweichung der Chloridkonzentration der Validierproben zwischen denen mit LIBS ermittelten Konzentrationen und den Referenzkonzentrationen in Abbildung 4.60 resultiert aus der Verdünnung des Zements mit der hinzugegebenen Menge an Gesteinskörnung. Das Verfahren der nasschemischen Analyse bestimmt eine mittlere Cl-Konzentration bezogen auf die Einwaage. Da die feingemahlene Gesteinskörnung, basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit, keinen Einfluss auf die LIBS-Analysen hat, können die nasschemisch ermittelten Referenzwerte der Validierproben, bezogen auf die Einwaage des homogenisierten Mörtels bzw. Beton, nicht für LIBS verwendet werden. Durch die Kenntnis über die genaue Zusammensetzung der Validierproben ist die hinzugegebene Menge

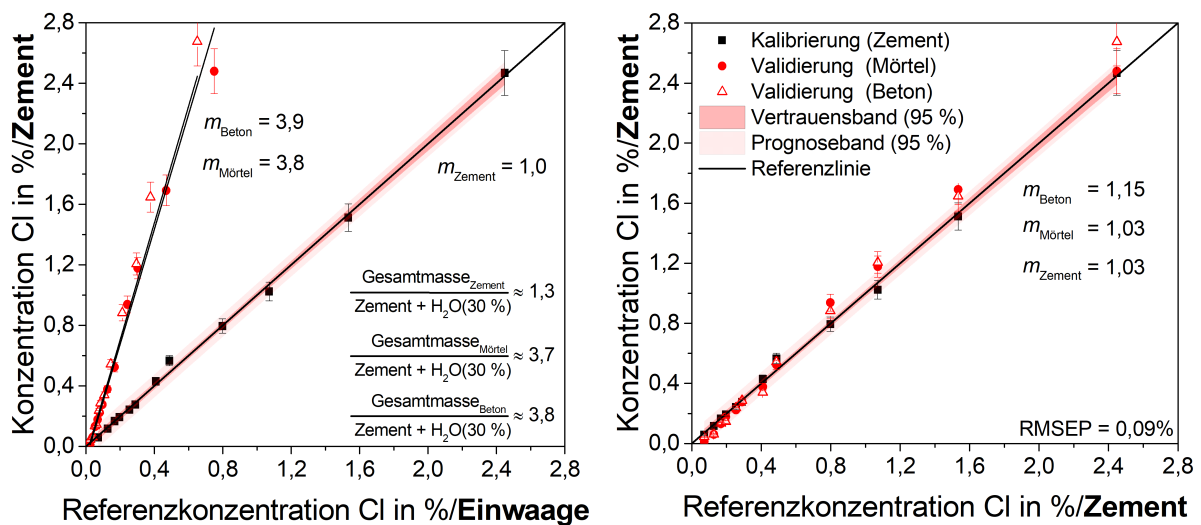


Abb. 4.60: Vergleich der ermittelten Chloridkonzentrationen mit LIBS bezogen auf die naschemische Analyse (Einwaage) und bezogen auf den Zement (rechts).

an Gesteinskörnung für die Berechnung der Chloridkonzentration berücksichtigt und die Chloride bezogen auf den Zementgehalt umgerechnet worden. Ein Vergleich der Werte in Abbildung 4.60 zeigt, dass das Verhältnis zwischen den Chloridkonzentrationen annähernd mit dem Verhältnis der Gesamtmasse⁷ des Zementanteils übereinstimmt. Die Abweichung lässt sich durch mögliche Unsicherheiten bei der Probenherstellung und dem nicht definierten Einfluss des gebundenen Restwassergehalts erklären. Bei vorhandener Feuchtigkeit bzw. unbekanntem Wassergehalt in den Proben kann ein signifikanter Einfluss auf die LIBS-Analyse vorliegen [46, 155], was an dieser Stelle nicht weiter untersucht worden ist. Durch die Vernachlässigung der feinen Gesteinskörnung wurde die Chloridkonzentration für alle drei Probensets, unabhängig der hinzugegebenen Menge an feiner Gesteinskörnung, bezogen auf den Zement mit LIBS ermittelt. Mit dieser Messung ist bestätigt worden, dass die feine Gesteinskörnung mit einer Korngröße $d_{\text{GK}} \leq d_{\text{CEM}}$ die Quantifizierung der Chloride im Beton mit LIBS nicht signifikant beeinflusst. Die Abbildung 4.61 zeigt drei mittlere Korngrößenverteilungen für gemahlene Zement-, Mörtel- und Betonproben.

⁷Die Gesamtmasse berücksichtigt alle Anteile in den hergestellten Proben; Zement, Gesteinskörnung und Wasser.

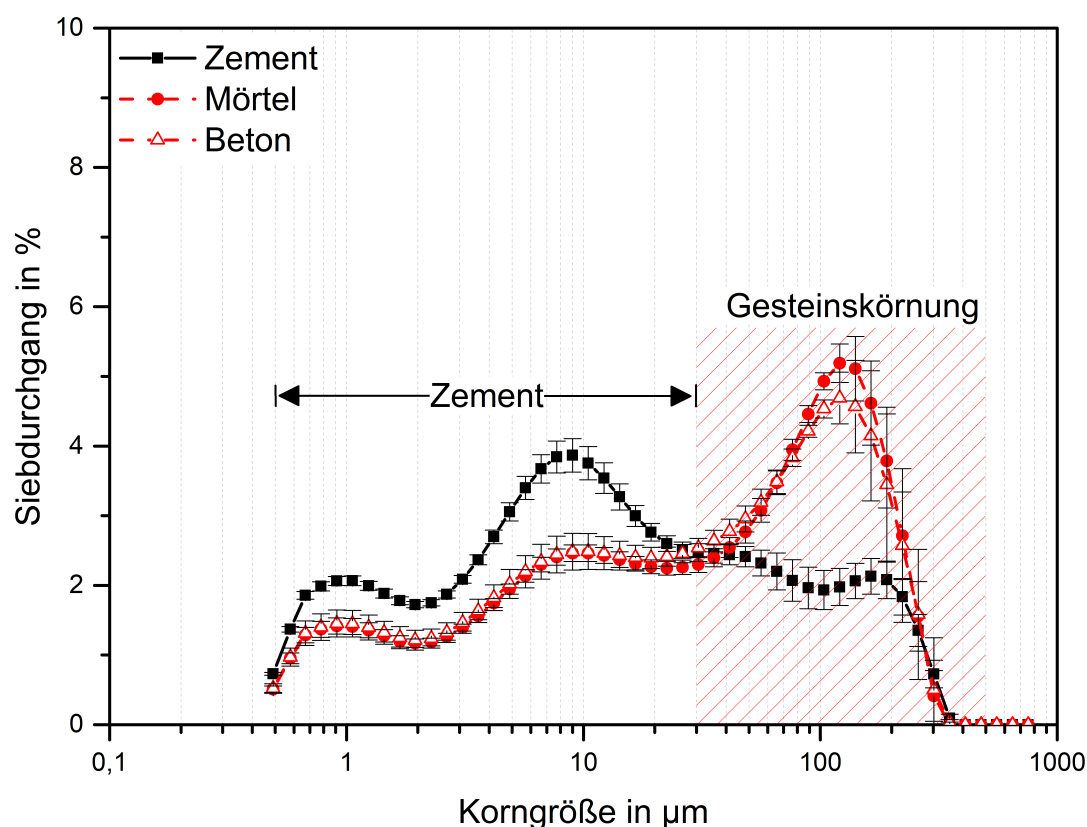


Abb. 4.61: Mittlere Korngrößenverteilung für jeweils drei homogenisierten Pulver der Kalibrierproben von Zement, Mörtel und Beton.

Für jedes Probenet aus Tabelle 3.5 sind drei Verteilungen bestimmt worden, aus denen eine mittlere Verteilung mit Standardabweichung berechnet wurde. Die geringen Standardabweichungen lassen auf eine hohe Reproduzierbarkeit beim Mahlen durch eine Schwingmühle schließen. Der homogenisierte Zementstein besitzt in der Korngrößenverteilung im Vergleich zu den Mörtel- und Betonproben kein Maximum bei einer Korngröße von ca. 100 µm. Der gekennzeichnete Bereich in Abbildung 4.61 beschreibt die feine Gesteinskörnung nach dem Mahlen. Entscheidend für die genaue Quantifizierung durch LIBS ist die Wahl richtigen Referenz- und Bezugswerte.

Selektive Chloridbestimmung am Betonbohrkern

Durch die zweidimensionale LIBS-Messung ist es möglich, die Gesteinskörnung in der Ergebnisdarstellung zu extrahieren und die quantitativen Werte auf die Bindemittelmatrix zu beziehen. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis einer LIBS-Analyse an einer Betonquerschnittfläche aus der Praxis. Informationen über die Art der Gesteinskörnung, Zusam-

mensetzung oder Sieblinie sind nicht gegeben. Die nicht relevante Gesteinskörnung wurde durch Anwendung des Clusterings ausgeschlossen und die Chloridkonzentration in der folgenden Abbildung farbkodiert dargestellt.

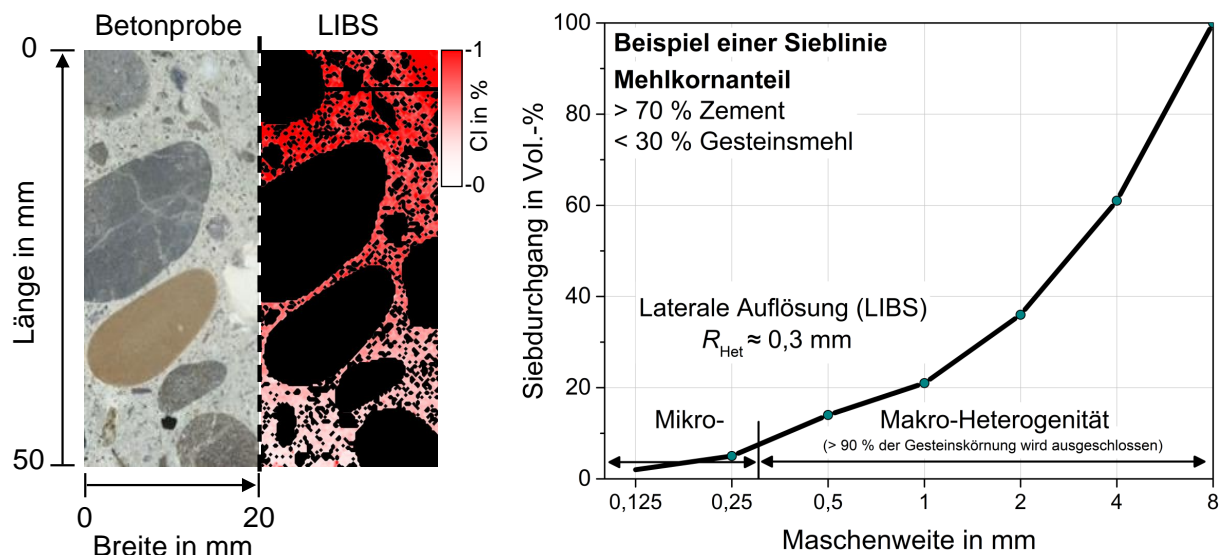


Abb. 4.62: Foto einer Betonquerschnittsfläche und Ergebnisse einer orts aufgelösten Chloridverteilung mit LIBS (links) sowie eine exemplarische Sieblinie zur Veranschaulichung des ausgeschlossenen Anteils an Gesteinskörnung im Beton (rechts).

In Abbildung 4.62 ist eine exemplarische Sieblinie⁸ zu sehen, in der die beiden Bereiche der Makro- und Mikro-Heterogenität gekennzeichnet sind. Durch die Definition einer apparativen lateralen Auflösungsgrenze des verwendeten LIBS-Systems (R_{Het}) kann der Anteil an ausgeschlossener Gesteinskörnung bestimmt werden. Es zeigt sich, dass in diesem Beispiel mehr als 90 % der hinzugegebenen Menge an Gesteinskörnung ausgeschlossen werden kann. Der verbleibende Anteil mit weniger als 10 % und einer Korngröße zwischen 0,3 mm und 0,125 mm beeinflusst die LIBS-Analyse nicht. Aufgrund der erzielten Ergebnisse in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine selektive und quantitative Analyse mit LIBS am Beton möglich ist und die Elementkonzentration bezogen auf eine bevorzugte Feststoffphase angegeben werden kann.

⁸Exemplarische Sieblinie zur Veranschaulichung der Erkenntnisse dieser Arbeit und Anwendbarkeit für die Analyse von Betonproben aus der Praxis.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Schädigende Substanzen wie Chloride, Sulfate oder Alkalien gelangen durch den Kapillarporenraum in den Beton und können langfristig zu Betonschäden führen. Aktuelle Normen und Richtlinien beziehen Grenzwerte dieser Substanzen auf den Zementanteil, sodass der Anteil an Gesteinskörnung und Wasser in den Analysewerten der Standardverfahren, wie z.B. der Titration, nachträglich korrigiert werden muss. Ein wichtiger Kennwert in der Betonherstellung ist die Korngröße der verwendeten Gesteinskörnung, welche entsprechend der Sieblinie vorab festgelegt wird und z.B. zwischen 64 mm und 125 µm liegt. Der Anteil mit einer Korngröße kleiner als 125 µm wird als Mehlkorn bezeichnet und definiert, zusammen mit dem Zementanteil und den feinen Zusatzstoffen, den Mehlkorngesamt. Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) wurde als ein alternatives Verfahren für die Baustoffanalytik eingeführt und ermöglicht die Berücksichtigung der Mehrphasigkeit von Beton durch eine zweidimensionale Messung. Aktuelle Forschungsarbeiten berücksichtigen bisher nur die grobe Gesteinskörnung. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Korngröße auf das spektrale Emissionsverhalten von laserinduzierten Plasmen für LIBS erfolgte bisher nicht.

Im Zuge der stetigen Weiterentwicklung des LIBS-Verfahrens ist die Kenntnis über die materialspezifischen Eigenschaften und deren Einfluss auf die quantitative Elementanalyse erforderlich. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der systematischen Untersuchung der Mehrphasenproblematik von Beton in Abhängigkeit der Korngröße und mit Strategien zur Berücksichtigung dieser bei der quantitativen Elementanalyse mit LIBS. Dafür ist die heterogene Zusammensetzung von Beton im Kontext der LIBS-Messung eingeordnet und in drei Bereiche unterteilt worden; die Makro-, Grenz- und Mikro-Heterogenität. Durch die gezielte Herstellung von Proben mit unterschiedlicher Korngröße wurde der Einfluss der Heterogenität dieser drei Bereiche abgebildet und führte zu folgenden Grenzwerten; Makro-Heterogenität mit einer Korngröße $> 300 \mu\text{m}$ ($2 \times R_{\text{Het}}$), Grenz-Heterogenität mit ei-

ner Korngröße zwischen 120 µm und 300 µm, und Mikro-Heterogenität mit einer Korngröße < 120 µm. Aufgrund der chemischen Vielfältigkeit und Komplexität von Beton wurde die Probenherstellung auf die Verwendung von Portlandzement (CEM I 42,5 R), Quarzmehl mit unterschiedlicher Korngröße und Silikastaub beschränkt. Alle in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsmaterialien wurden hinsichtlich ihrer optischen, chemischen und physikalischen Materialeigenschaften charakterisiert und diskutiert. Im ersten Schritt ist die grobe Gesteinskörnung der Makro-Heterogenität untersucht worden. Zur Berücksichtigung der Gesteinskörnung wurde eine experimentelle apparative Auflösungsgrenze der zweidimensionalen LIBS-Messung bestimmt. Durch den Clusteralgorithmus EM-GMM wurde ein Verfahren zur objektiven Bewertung der Feststoffphasen im Beton eingeführt. Im zweiten Schritt erfolgte die Untersuchung der Grenz- und Mikro-Heterogenität, indem entsprechende Mischungsreihen in Form von Presslingen hergestellt worden sind. Der Einfluss der nicht trennbaren Gesteinskörnung mit einer Korngröße kleiner 120 µm innerhalb des Laserspots auf die Quantifizierung mit LIBS wurde mit diesen Proben bestimmt. Experimente zeigten, dass die nicht trennbare Gesteinskörnung unterhalb der Auflösungsgrenze, mit einer Korngröße zwischen 40 µm und 120 µm, keinen signifikanten Einfluss auf die quantitative Analyse darstellt. Ein Grund für den fehlenden Einfluss stellt die nicht-stöchiometrische Ablation, infolge von unterschiedlichen Materialeigenschaften der Ausgangsmaterialien Zement und Gesteinskörnung, dar. Mit abnehmender Korngröße der Gesteinskörnung (< 30 µm) erhöht sich die Homogenität der Verteilung inmitten der Bindemittelmatrix und die LIBS-Analyse zeigt eine stöchiometrische Ablation. Bei einer Korngröße kleiner als 10 µm, wie z.B. beim Silikastaub, ist eine lineare Korrelation zwischen Mengenanteil und spektraler Intensität festgestellt worden. Die Ergebnisse in dieser Arbeit wurden auf Reproduzierbarkeit und statistische Relevanz geprüft und durch wiederholte Messungen validiert. Zur Verifizierung der LIBS-Ergebnisse sind Röntgenfluoreszenzanalysen an den homogenisierten Mischungsproben und den heterogenen Validierproben durchgeführt worden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Laser-Material-Wechselwirkung und die Stöchiometrie der Ablation untersucht. Durch die Vermessung der Ablationskrater erfolgte die Bestimmung des materialspezifischen Materialabtrags. Dabei zeigten die Abtragsraten in Abhängigkeit der entsprechenden Feststoffphase signifikante Unterschiede, wobei die reine Zementphase deutlich stärker abgetragen wurde als die grobe Gesteinskörnung. Der zugegebene Anteil an feiner

Gesteinskörnung im Zement (variierende Mehlkornzusammensetzung) hat nur einen geringen Einfluss auf den Materialabtrag. Zur Validierung der Ergebnisse sind Untersuchungen zur zeitabhängigen Ausbreitung der Elemente innerhalb des Plasmas durchgeführt worden und bestätigen den Effekt der Korngrößenabhängigkeit bei LIBS. Dafür wurden verschiedene Methoden der Spektroskopie sowie bildgebende Verfahren zur zeit- und orts aufgelösten Plasmabildgebung verwendet. Anschließend wurde der Korngrößeneinfluss in homogenisierten Mörtel- und Betonproben und an hergestellten Kalibrierproben quantifiziert. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Stöchiometrie der LIBS-Analyse bewiesen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestärken den Einsatz der laserinduzierten Plasmaspektroskopie als ein alternatives Verfahren für die quantitative Elementanalyse in der Baustoffanalytik. Durch die Berücksichtigung der Heterogenität ist es möglich Elementkonzentrationen, wie in der Norm gefordert, bezogen auf die Bindemittelmatrix anzugeben. Die feine Gesteinskörnung im Mehlkorngehalt ist erst ab einer hohen Mahlfeinheit (kleiner $30\text{ }\mu\text{m}$) und einem hohen Mengenanteil (größer 40 %) bei der Analytik mit LIBS zu berücksichtigen. Da die feinen Anteile für einige Betonarten nach aktuellen Normen und Richtlinien geregelt bzw. begrenzt sind, können die Ergebnisse der LIBS-Messung auf den Zement bezogen angegeben werden. Der Einfluss unterschiedlicher Zemente wird auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse als gering eingeschätzt. Aktuell beschäftigt sich die Baustoffforschung unter anderem mit der Herstellung neuartiger Zemente, um eine positivere CO_2 -Bilanz während der Herstellung von Bauteilen sicherzustellen. Der mögliche Einfluss verschiedener Zementarten und Sonderzemente wurde mit den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht verfolgt und sollte in weiterführenden Arbeiten erfasst werden. Des Weiteren ist es sinnvoll, die dargestellte Korngrößenabhängigkeit im System Portlandzement und Quarz, auch systematisch für andere Werkstoffkombinationen zu überprüfen. Ein Transfer der Ergebnisse auf andere Gesteinskörnungen ist möglicherweise nur bedingt möglich. Die Ergebnisse in dieser Arbeit legen nahe, dass andere Arten von Gesteinskörnung wie z.B. Kalksteinmehl, Hüttensand oder Flugasche mit entsprechend kleiner Korngröße ebenfalls die Analyse von LIBS beeinflussen. Dabei sollten vor allem inerte Stoffe wie das Kalksteinmehl systematisch untersucht werden. Neben der Quantifizierung von Chloriden ist die Bestimmung der Alkalien z.B. im Zuge der AKR-Untersuchung bedeutsam. Es kann an dieser Stelle kei-

ne konkrete Abschätzung über den Einfluss von natriumhaltiger Gesteinskörnung auf die LIBS-Analyse getroffen werden. Die Vielfalt an Zusatzmitteln und Zusatzstoffen erschwert eine zuverlässige Größtfehlerabschätzung, sodass der Einfluss dieser Betonbestandteile bei zukünftigen Forschungsvorhaben ebenfalls systematisch erfasst werden sollte. Weitere interessante Fragestellungen mit LIBS eröffnen sich im Bereich der Schadenanalyse durch die Untersuchung von Transportprozessen in zementgebundenen Werkstoffen. Aus den 2D-Verteilungen mit LIBS lassen sich Parameter für die Modellrechnung zum Eindringverhalten verschiedener Elemente in den Beton ableiten. Aufgrund der hohen Ortsauflösung der LIBS-Messungen lassen sich z.B. Diffusionskoeffizienten genauer bestimmen. Durch die selektive Erfassung der schädigenden Substanzen können präzise orts aufgelöste Elementverteilungen neue Erkenntnisse über die Auswirkung und zeitliche Entwicklung von Schädigungsprozessen liefern.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|--|
| AKR | Alkali-Kieselsäure-Reaktion |
| BAM | Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung |
| BG | Bestimmungsgrenze |
| BR-DD | Back-Illuminated, Deep Depletion CCD |
| CCD | Charged-coupled device |
| CEM | Kurzbezeichnung für Zement (hier Portlandzementklinker CEM I 42,5 R) |
| DBV | Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V. |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EG | Erfassungsgrenze |
| EM | Expectation Maximization |
| EW | Einwaage |
| FWHM | engl. Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite des Linienprofils) |
| HWHM | engl. Half Width at Half Maximum (Halbe Halbwertsbreite des Linienprofils) |
| Gg | Grundgehalt |
| GK | Gesteinskörnung |
| GMM | Gaussian mixture model |
| HAZ | engl. Heat affected zone (Wärmeeinflusszone) |
| LIBS | engl. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy |
| LOO-CV | engl. Leave-one-out cross validation |
| LTE | engl. Local thermodynamic equilibrium |
| MVD | Multivariate Datenanalyse |
| NC | Nasschemische Analyse |
| NIR | engl. near-infrared (Nah-Infrarot Spektralbereich) |
| NWG | Nachweisgrenze |

| | |
|---------------|---|
| PCA | Principal component analysis |
| PLS-R | Partial-least squares regression |
| PT | Potentiometrische Titration |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| RMSEC | engl. Root-mean-square error calibration |
| RMSECV | engl. Root-mean-square error cross validation |
| RMSEP | engl. Root-mean-square error prediction |
| SBR | engl. Signal-to-background ratio |
| SNR | engl. signal-to-noise ratio |
| SRV | Signal-Rausch-Verhältnis |
| SUV | Signal-Untergrund-Verhältnis |
| TE | engl. Thermodynamic equilibrium |
| UV | engl. ultra violet (ultravioletter Spektralbereich) |
| VDZ | Verband Deutscher Zementwerke e.V. |
| VIS | engl. visible light (sichtbarer Spektralbereich) |
| WEZ | Wärmeeinflusszone |

Konstanten und Symbole

Lateinische Symbole

| Symbol | Beschreibung | Dimension |
|--------------|---|----------------------------|
| a | Ordinatenabschnitt der Kalibrierung | 1 |
| $A\%$ | wellenlängenabhängiger Absorptionsgrad | % |
| A | Koeffizient der Ionisation | m |
| A_{abl} | Fläche des Ablationskraters | m ² |
| A_{ik} | Übergangswahrscheinlichkeit der Emission | s ⁻¹ |
| b | Steigung der Kalibrierung (Empfindlichkeit) | 1 |
| b_0 | spektrale Untergrundintensität | counts |
| $B_\nu(T_e)$ | Schwarzkörperstrahlung | W/(m ² s sr) |
| c_0 | Lichtgeschwindigkeit | 2,99 · 10 ⁸ m/s |
| c | spezifische Wärmekapazität | J/(kg K) |
| c_i | Konzentration mit Index i des Elements | % |
| d | Feinstkorn | m |
| d_L | Durchmesser des Laserpulses | m |
| d_{CEM} | Durchmesser der Zementkörnung | m |
| $d_{GK,i}$ | Durchmesser der Gesteinskörnung | m |
| d_{min} | minimaler Durchmesser | m |
| d_{max} | maximaler Durchmesser | m |
| d_{mean} | mittlerer Durchmesser | m |
| D | Größtkorn | m |
| e | Elementarladung | 1,60 · 10 ⁻¹⁹ C |
| e | Eulersche Zahl | 2,72 |
| E_{ion} | Ionisierungsenergie | eV |

| | | |
|------------------|---|--------------------------|
| E_f | Fermi-Energie | eV |
| E_g | Energie der Bandlücke | eV |
| E_n | Energie des n-ten Zustandes ($n = i, j, k$) | eV |
| E_p | Pulsenergie des Lasers | eV |
| E_ν | Energie eines Photons | eV |
| ΔE_{ik} | Energiedifferenz zwischen den Zuständen i, k | eV |
| f | Brennweite von Optiken | m |
| f_L | Repetitionsrate des Lasers | 1/s |
| f_{ik} | Oszillationsstärke des Übergangs i, k | 1 |
| F_0 | Energiedichte (maximale Fluenz) | J/m ² |
| $F(r)$ | Energiedichte (Fluenz) - radialsymmetrisches Profil | J/m ² |
| $F(x, y)$ | Energiedichte (Fluenz) - elliptisches Profil | J/m ² |
| F_{thr} | materialabhängige Energiedichte (Grenzfluenz) | J/m ² |
| g_i, g_k | Statistisches Gewicht (Entartung) des Zustandes i,k | 1 |
| h | Plancksches Wirkungsquantum | $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js |
| \hbar | Reduziertes Wirkungsquantum ($\hbar/2\pi$) | $1,05 \cdot 10^{-34}$ Js |
| h_0 | Basiswert der Probenoberfläche | m |
| h_{abl} | Ablationstiefe | m |
| h_{karb} | Karbonatisierungstiefe | m |
| h_{max} | maximale Kratertiefe | m |
| h_{slice} | Dicke der Betonscheibe für die Nasschemie | m |
| ΔH_S | Enthalpieänderung des System | J |
| H_{fus} | Schmelzenthalpie | J |
| H_{vap} | Sublimationsenthalpie | J |
| I | Strahlungsintensität der Spektren | counts |
| I_{max} | Maximalintensität der Spektrallinie | counts |
| ΔI_{max} | Abweichung der Maximalintensität | counts |
| I_0 | Intensität der fokussierten Laserstrahlung | W/m ² |
| I_{thr} | Schwellintensität | W/m ² |
| $I_{x,y,t}$ | Räumlich- und zeitabhängige Intensität | W/m ² |
| $I_\nu(L)$ | frequenzabhängige Strahlungsintensität | 1 |

| | | |
|-------------------------|---|-----------------------------------|
| k | Extinktionskoeffizient | 1 |
| k_w | Temperaturleitfähigkeit | m^2/s |
| k_B | Boltzmann-Konstante | $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ |
| \vec{k} | Wellenvektor ($2\pi/\lambda$) | $1/\text{m}$ |
| l | thermische Wechselwirkungstiefe | m |
| l_α | optische Eindringtiefe (Absorptionslänge) | m |
| l_{th} | thermische Diffusionslänge | m |
| L | Ausdehnung des Plasmas | m |
| m_K | Anzahl an Messungen bei der Analyseprobe | 1 |
| m | Masse | kg |
| m_{abl} | Materialabtrag | kg |
| m_e | Elektronenmasse | $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ |
| m_i | Massenanteil von Gemischen (Index i = Sorte) | % |
| M | molare Masse | kg/mol |
| n | Anzahl an Kalibrierproben | 1 |
| n_0 | spektrale Rauschintensität | counts |
| n, κ | n komplexer Brechungsindex, κ Absorptionsindex | 1 |
| n_e | Elektronendichte | m^{-3} |
| $n_{e,\text{kritisch}}$ | Kritische Elektronendichte nach McWhirter | m^{-3} |
| n_G | Gesamteilchendichte im Plasma | m^{-3} |
| $n_i; n_k$ | Teilchendichte im Zustand i,k | m^{-3} |
| Δn | Differenz der Gesamteilchendichte | m^{-3} |
| N | Anzahl an Messpunkten | 1 |
| N_i | Teilchenzahl für die Atomsorte i | 1 |
| N_D | Teilchenzahl innerhalb der Debye-Kugel | 1 |
| N_{Teilchen} | Teilchenverhältnis zwischen Korngrößen | 1 |
| p | prozentualer Anteil | 1 |
| P_0 | maximale Pulsleistung | W |
| P_A | Anteil der absorbierten Leistung | W |
| P_R | Anteil der reflektierten Leistung | W |
| P_T | Anteil der transmittierten Leistung | W |

| | | |
|--------------------------------|--|-----|
| \overline{P} | mittlere Pulsleistung | W |
| Q_x | Summe der Abweichungsquadrate der Kalibrierung | % |
| r | geometrischer Radius | m |
| $R\%$ | wellenlängenabhängiger Reflexionsgrad | % |
| R_{Het} | Apparative Auflösungsgrenze (Grenzkorngröße) | m |
| R^2 | Bestimmtheitsmaß | 1 |
| $\mathcal{P}(x; y)_{n,m}$ | Zahlenpaar im Merkmalsraum | 1 |
| s_{x0} | Verfahrensstandardabweichung | 1 |
| $s_{x,y}$ | Reststandardabweichung der Kalibrierung | 1 |
| t | Zeit | s |
| t_α, t_β | Quantile der t-Verteilung | 1 |
| t_{delay} | Verzögerungszeit | s |
| t_{gate} | Belichtungszeit nach dem Laserpuls | s |
| $T\%$ | wellenlängenabhängiger Transmissionsgrad | % |
| T | Temperatur | K |
| T_0 | Referenztemperatur (z.B. Raumtemperatur) | K |
| T_e | Elektronentemperatur im Plasma | K |
| $\overline{T}_{\text{plasma}}$ | mittlere Plasmatemperatur | K |
| ΔT | Temperaturänderung der Werkstoffoberfläche | K |
| v | Geschwindigkeit | m/s |
| v_{Schock} | Schockwellengeschwindigkeit | m/s |
| Δv | Geschwindigkeitsänderung | m/s |
| V_{abl} | Ablatiertes Volumen | m/s |
| w_0 | geometrischer Radius des symmetrischen Gaußprofils | m |
| w_{FWHM} | Starkparameter | |
| x | Länge entlang der X-Achse | m |
| x_0 | Länge des elliptischen Gaußprofils | m |
| x_{EG} | Erfassungsgrenze | % |
| x_{NWG} | Nachweisgrenze | % |
| Δx | Punktabstand der Messung entlang der X-Achse | m |
| X | Datenmatrix (Spektren zeilen-/spaltenweise) | m |

| | | |
|------------------|--|---|
| y | Länge entlang der Y-Achse | m |
| y_0 | Breite des elliptischen Gaußprofils | m |
| y_{SUV} | Signal-Untergrund Verhältnis | 1 |
| Δy | Punktabstand der Messung entlang der Y-Achse | m |
| z | Ausbreitungsrichtung des Lasers (optische Achse) | m |

Griechische Symbole

| Symbol | Beschreibung | Dimension |
|----------------------------------|--|-------------------------------------|
| α | Signifikanzniveau | 1 |
| α_k | Absorptionskoeffizient k-ter Ordnung | 1/m |
| $\delta\lambda$ | Halbwertsbreite | m |
| π | Kreiszahl | $\approx 3,14$ |
| λ | Wellenlänge der Strahlung | m |
| λ_D | Debye-Hückel Länge | m |
| λ_{De} | Debye-Hückel Länge der Elektronen | m |
| λ_{Di} | Debye-Hückel Länge der Ionen | m |
| λ_W | Wärmeleitfähigkeit | m |
| $\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$ | Halbwertsbreite der Dopplerverbreiterung | m |
| $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ | Halbwertsbreite der Starkverbreiterung | m |
| μ | statistischer Mittelwert (Erwartungswert) | 1 |
| μ_c | arithmetischer Mittelwert der Cluster | 1 |
| ν | Frequenz der elektromagnetischen Strahlung | s^{-1} |
| ϵ | Dielektrizitätszahl (Permittivität) | As/Vm |
| ϵ_0 | Dielektrizitätskonstante im Vakuum | $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ |
| ϵ_r | stoffabhängige relative Permittivität | As/Vm |
| ϵ_ν | Emissionskoeffizient | As/Vm |
| ρ | materialspezifische Dichte | kg/m^3 |
| ω_p | Plasmafrequenz | s^{-1} |
| ω_{Ph} | Kreisfrequenz der Photonen | s^{-1} |
| σ | Standardabweichung vom Mittelwert | 1 |

| | | |
|-----------------------|--------------------------------------|---|
| Σ_c | Kovarianzmatrix der | 1 |
| τ_i | Lebensdauer des i-ten Energieniveaus | s |
| τ_k | Lebensdauer des k-ten Energieniveaus | s |
| τ_L | Pulslänge des Lasers | s |
| $\tau(\lambda, n, T)$ | Optische Dichte des Plasmas | s |

Literaturverzeichnis

- [1] ABDEL-SALAM, Z. A. ; GALMED, A. H. ; TOGNONI, E. ; HARITH, M. A.: Estimation of calcified tissues hardness via calcium and magnesium ionic to atomic line intensity ratio in laser induced breakdown spectra. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 12, 1343-1347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.033>. – ISSN 0584–8547
- [2] ABERKANE, S. M. ; BENDIB, A. ; YAHIAOUI, K. ; ABDELLI-MESSACI, S. ; AMARA, S.E. ; HARITH, M.A.: Effect of laser wavelength on the correlation between plasma temperature and surface hardness of Fe-V-C metallic alloys. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 113 (2015), 147-151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.012>. – ISSN 0584–8547
- [3] ABERKANE, S. M. ; BENDIB, A. ; YAHIAOUI, K. ; BOUDJEMAI, S. ; ABDELLI-MESSACI, S. ; KERDJA, T. ; AMARA, S.E. ; HARITH, M.A.: Correlation between Fe-V-C alloys surface hardness and plasma temperature via LIBS technique. In: *Applied Surface Science* 301 (2014), 225-229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.046>. – ISSN 0169–4332
- [4] AGUILERA, J.A ; ARAGÓN, C.: Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions.: Comparison of local and spatially integrated measurements. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 12, 1861-1876. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.08.003>. – ISSN 0584–8547
- [5] AGUILERA, J.A. ; ARAGÓN, C. ; MADURGA, V. ; MANRIQUE, J.: Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 10, 993-998. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.007>. – ISSN 0584–8547

- [6] AL-SALEH, Saleh A.: Analysis of total chloride content in concrete. In: *Case Studies in Construction Materials* 3 (2015), 78-82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2015.06.001>. – ISSN 2214–5095
- [7] ANZANO, Jesús M. ; VILLORIA, Mark A. ; RUÍZ-MEDINA, Antonio ; LASHERAS, Roberto J.: Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination. In: *Analytica Chimica Acta* 575 (2006), Nr. 2, 230-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.077>. – ISSN 0003–2670
- [8] ARAGÓN, C. ; AGUILERA, J.A.: Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008), Nr. 9, 893-916. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.010>. – ISSN 0584–8547
- [9] ASGILL, Michael E. ; HAHN, David W.: Particle size limits for quantitative aerosol analysis using laser-induced breakdown spectroscopy: Temporal considerations. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 10, 1153-1158. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.026>. – ISSN 0584–8547
- [10] ASIMELLIS, George ; HAMILTON, Stephen ; GIANNOUDAKOS, Aggelos ; KOMPITSAS, Michael: Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005), 1132-1139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.035>. – ISSN 0584–8547
- [11] BAI, Xueshi ; MA, Qianli ; PERRIER, Maxime ; MOTTO-ROS, Vincent ; SABOURDY, David ; NGUYEN, Luc ; JALOCHA, Alain ; YU, Jin: Experimental study of laser-induced plasma: Influence of laser fluence and pulse duration. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 87 (2013), 27-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.019>. – ISSN 0584–8547
- [12] BAN, Vladimir S. ; VOLODIN, Boris L. ; DOLGI, Sergei: Determination of chloride ion concentration in concrete by means of near infra-red spectroscopy. In: *SPIE.digital library* 7983 (2011), 7983. <http://dx.doi.org/10.1117/12.880947>

- [13] BAUER, Gottfried ; WEGSCHEIDER, Wolfhard ; ORTNER, Hugo M.: Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multivariate calibration. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 47 (1992), Nr. 1, 179 - 188. [http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547\(92\)80017-B](http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547(92)80017-B). – ISSN 0584–8547
- [14] BÄUERLE, Dieter ; 3 (Hrsg.): *Laser Processing and Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17613-5>. – ISBN 3–540–66891–8
- [15] BECHLIN, Marcos A. ; FERREIRA, Edilene C. ; NETO, José A. G.: Determination of chlorine in cement via CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis. In: *Microchemical Journal* 132 (2017), 130-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.019>. – ISSN 0026–265X
- [16] BEENA, P. ; KUMAR, P. V. S. ; BALACHANDRAN, K. P.: K- Means Clustering - Review of Various Methods for Initial Selection of Centroids. In: *International Journal of Scientific & Engineering Research* 4 (2013), August. – ISSN 2229–5518
- [17] BENEDIX, Roland ; 5 (Hrsg.): *Bauchemie - Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. Vieweg+Teubner, 2011 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9944-6>
- [18] BENGTON, A.: Laser Induced Breakdown Spectroscopy compared with conventional plasma optical emission techniques for the analysis of metals - A review of applications and analytical performance. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 134 (2017), 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.05.006>. – ISSN 0584–8547
- [19] BERESKO, Christian ; KOHNS, Peter ; ANKERHOLD, Georg: Surface element-mapping of three dimensional structures by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 99 (2014), 20-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.004>. – ISSN 0584–8547
- [20] BERTOLINI, Luca ; ELSENER, Bernhard ; PEDEFERRI, Pietro ; REDAELLI, Elena ; POLDER, Rob B.: *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd*

Edition. Wiley-VCH, 2013 <https://doi.org/10.1002/9783527651696>

- [21] BLEINER, Davide ; BOGAERTS, Annemie: Multiplicity and contiguity of ablation mechanisms in laser-assisted analytical micro-sampling. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006), Nr. 4, 421-432. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2006.02.007>. – ISSN 0584–8547
- [22] BLIEDTNER, Jens ; MÜLLER, Hartmut ; BARZ, Andrea: *Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013 <https://doi.org/10.3139/9783446429291>
- [23] BOGAERTS, Annemie ; CHEN, Zhaoyang: Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005), Nr. 9, 1280-1307. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.06.009>. – ISSN 0584–8547
- [24] BOHLING, Christian: *Hochleistungs-Faserverstärker und deren Anwendung in der Laserspektroskopie*, Technische Universität Clausthal, Diss., 2007
- [25] BONÉ, A. ; LEMOS, N. ; FIGUEIRA, G. ; DIAS, J. M.: Quantitative shadowgraphy for laser-plasma interactions. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (2016), Nr. 15, 155204. <http://stacks.iop.org/0022-3727/49/i=15/a=155204>
- [26] BONTA, Maximilian ; EITZENBERGER, Armin ; BURTSCHER, Stefan ; LIMBECK, Andreas: Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS. In: *Cement and Concrete Research* 86 (2016), 78-84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.002>. – ISSN 0008–8846
- [27] BORGES, Fábio O. ; CAVALCANTI, Gildo H. ; GOMES, Gabriela C. ; PALLESCHI, Vincenzo ; MELLO, Alexandre: A fast method for the calculation of electron number density and temperature in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas using artificial neural networks. In: *Applied Physics B* 117 (2014), Nr. 1, 437-444. <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-014-5852-8>. – ISSN 1432–0649
- [28] BREIT, Wolfgang: Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt - Sachstand und neuere Untersuchungen. In: *Betontechnische Berichte* (2001), S. 145–167
- [29] BREIT, Wolfgang: Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt - Untersuchungen an Mörtелеlektroden in chloridhaltigen alkalischen Lösungen. In: *Materials and Corro-*

- sion 54 (2003), Juni, Nr. 6, 430-439. <https://doi.org/10.1002/maco.200390094>
- [30] BREIT, Wolfgang ; DAUBERSCHMIDT, Christoph ; GEHLEN, Christoph ; SODEIKAT, Christian ; TAFTE, Alexander ; WIENS, Udo: Zum Ansatz eines kritischen Chlorigehaltes bei Stahlbetonbauwerken. In: *Beton- und Stahlbetonbau* (2011). <https://doi.org/10.1002/best.201100007>
- [31] BROWN, P.W ; DOERR, April: Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. In: *Cement and Concrete Research* 30 (2000), Nr. 3, 411-418. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00266-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00266-5). – ISSN 0008–8846
- [32] BULATOV, Valery ; XU, Liang ; SCHECHTER, Israel: Spectroscopic Imaging of Laser-Induced Plasma. In: *Analytical Chemistry* 68 (1996), Nr. 17, 2966-2973. <http://dx.doi.org/10.1021/ac960277a>. – DOI 10.1021/ac960277a. – PMID: 21619364
- [33] BURAKOV, V.S. ; TARASENKO, N.V. ; SAVASTENKO, N.A.: Plasma chemistry in laser ablation processes. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001), Nr. 6, 961-971. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00192-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00192-6). – ISSN 0584–8547
- [34] BURGER, M. ; SKOČIĆ, M. ; BUKVIĆ, S.: Study of self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101 (2014), 51-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.007>. – ISSN 0584–8547
- [35] BUSSE, Benoit ; MONCAYO, Samuel ; COLL, Jean-Luc ; SANCEY, Lucie ; MOTTO-ROS, Vincent: Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for biological and medical applications. In: *Coordination Chemistry Reviews* 358 (2018), 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.006>. – ISSN 0010–8545
- [36] BYSKOV-NIELSEN, Jeppe ; SAVOLAINEN, Juha-Matti ; CHRISTENSEN, Martin S. ; BALLING, Peter: Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. In: *Applied Physics A* 101 (2010), Oct, Nr. 1, 97-101. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5766-1>. – ISSN 1432–0630
- [37] CABALÁN, L.M. ; GONZÁLEZ, A. ; RUIZ, J. ; LASERNA, J.J.: Assessment of statistical uncertainty in the quantitative analysis of solid samples in motion using laser-induced

- breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010), Nr. 8, 680-687. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.012>. – ISSN 0584–8547
- [38] CANUT, Mariana Moreira C.: *Pore structure in blended cement pastes*, Technical University of Denmark, Diss., 2011
- [39] CAPITELLI, M. ; CASAVOLA, A. ; COLONNA, G. ; GIACOMO, A. D.: Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 3, 271-289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2003.12.017>. – ISSN 0584–8547
- [40] CARRANZA, Jorge E. ; HAHN, David W.: Assessment of the Upper Particle Size Limit for Quantitative Analysis of Aerosols Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In: *Analytical Chemistry* 74 (2002), Nr. 21, 5450-5454. <http://dx.doi.org/10.1021/ac020261m>
- [41] CARVALHO, Gabriel G. A. ; JR., Dário S. ; SILVA GOMES, Marcos da ; NUNES, Lidiane C. ; GUERRA, Marcelo Braga B. ; KRUG, Francisco J.: Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015), 130-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.001>. – ISSN 0584–8547
- [42] CEPURITIS, Rolands ; GARBOCZI, Edward J. ; FERRARIS, Chiara F. ; JACOBSEN, Stefan ; SØRENSEN, Bjørn E.: Measurement of particle size distribution and specific surface area for crushed concrete aggregate fines. In: *Advanced Powder Technology* 28 (2017), Nr. 3, 706-720. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.11.018>. – ISSN 0921–8831
- [43] CERRATO, R. ; CASAL, A. ; MATEO, M.P. ; NICOLAS, G.: Dealloying evidence on corroded brass by laser-induced breakdown spectroscopy mapping and depth profiling measurements. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2016), 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.11.006>. – ISSN 0584–8547
- [44] CHARLES S. JOHNSON JR. AND DON A. GABRIEL: *Laser Light Scattering*. Dover Publications, Inc. New York, 1994

- [45] CHEN, J.P ; NI, X.W ; LU, J ; BIAN, B.M: Initial formation process of laser-induced plasma shock wave in air. In: *Optics Communications* 176 (2000), 437 - 440. [http://dx.doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00543-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00543-5). – ISSN 0030–4018
- [46] CHEN, Mengyuan ; YUAN, Tingbi ; HOU, Zongyu ; WANG, Zhe ; WANG, Yun: Effects of moisture content on coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 112 (2015), 23-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.08.003>. – ISSN 0584–8547
- [47] CHEN, Yang: Reference-related component analysis: A new method inheriting the advantages of {PLS} and {PCA} for separating interesting information and reducing data dimension. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 156 (2016), 196-202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.06.004>. – ISSN 0169–7439
- [48] COWPE, J.S. ; MOOREHEAD, R.D. ; MOSER, D. ; ASTIN, J.S. ; KARTHIKEYAN, S. ; KILCOYNE, S.H. ; CROFTS, G. ; PILKINGTON, R.D.: Hardness determination of bio-ceramics using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011), 290-294. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2011.03.007>. – ISSN 0584–8547
- [49] CREMERS, David A. ; RADZIEMSKI, Leon J.: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2nd. John Wiley & Sons, Ltd., 2013 <http://dx.doi.org/10.1002/9781118567371>
- [50] CRISTOFORETTI, G. ; GIACOMO, A. D. ; DELL'AGLIO, M. ; LEGNAIOLI, S. ; TOGNONI, E. ; PALLESCHI, V. ; OMENETTO, N.: Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010), Nr. 1, 86-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005>. – ISSN 0584–8547
- [51] CRISTOFORETTI, G. ; LEGNAIOLI, S. ; PARDINI, L. ; PALLESCHI, V. ; SALVETTI, A. ; TOGNONI, E.: Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (2006), Nr. 3, 340-350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2006.03.004>. – ISSN 0584–8547

- [52] DANZER, Klaus ; EHRLICH, Günter: *Nachweisvermögen von Analysenverfahren - Objektive Bewertung und Ergebnisinterpretation*. Springer-Verlage Berlin Heidelberg, 2006 <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-28495-8>
- [53] DELLAERT, Frank: The Expectation Maximization Algorithm / College of Computing, Georgia Institute of Technology. 2002. – Forschungsbericht
- [54] DEMPSTER, A. P. ; LAIRD, N. M. ; RUBIN, D. B.: Maximum Likelihood from Incomplete Data via the EM Algorithm. In: *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 39 (1977), Nr. 1, 1-38. <http://www.jstor.org/stable/2984875>. – ISSN 00359246
- [55] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03911-9>
- [56] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie 1 - Grundlagen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03911-9>
- [57] DIELS, Jean-Claude ; RUDOLPH, Wolfgang: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, 2006. – ISBN 978-0-12-215493-5
- [58] DIETZ, Thomas ; KOHNS, Peter ; ANKERHOLD, Georg: Diagnostics and simulations of molecular formation in laser-induced plasmas. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 148 (2018), 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.06.007>. – ISSN 0584-8547
- [59] DOUCET, Francois R. ; FAUSTINO, Patrick J. ; SABSABI, Mohamad ; LYON, Robbe C.: Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008), 694-701. <http://dx.doi.org/10.1039/B714219F>
- [60] DRAWIN, Hans-Werner ; FELENBOK, Paul: *Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium*. Gauthier-Villars, 1965
- [61] DRUMMOND, J.L. ; ROBLEDO, J. ; GARCIA, L. ; TOEPKE, T.R.S.: Thermal conductivity of cement base materials. In: *Dental Materials* 9 (1993), Nr. 1, 68-71. [https://doi.org/10.1016/0109-5641\(93\)90109-4](https://doi.org/10.1016/0109-5641(93)90109-4). – ISSN 0109-5641

- [62] EFFENBERGER, Andrew J. ; SCOTT, Jill R.: Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 10 (2010), Mai, Nr. 5, 4907-4925. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3292154/>. – ISSN 1424–8220
- [63] EHRHARDT, Helmut ; 2 (Hrsg.): *Röntgenfluoreszenzanalyse - Anwendung in Betriebslaboratorien*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-52295-6>
- [64] EICHHORN, Marc: *Laserphysik - Grundlagen und Anwendungen für Physiker, Maschinenbauer und Ingenieure*. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2013 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32648-6>
- [65] ESCHLBÖCK-FUCHS, S. ; DEMIDOV, A. ; GORNUSHKIN, I. B. ; SCHMID, T. ; RÖSSLER, R. ; HUBER, N. ; PANNE, U. ; PEDARNIG, J. D.: Tomography of homogenized laser-induced plasma by Radon transform technique. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 123 (2016), 59-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.07.007>. – ISSN 0584–8547
- [66] ESTER, Martin ; SANDER, Jörg: *Knowledge Discovery in Databases*. 1st. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-58331-5>
- [67] ETO, Shuzo ; FUJII, Takashi: Laser-induced breakdown spectroscopy system for remote measurement of salt in a narrow gap. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 116 (2016), 51-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.003>. – ISSN 0584–8547
- [68] ETO, Shuzo ; MATSUO, Toyofumi ; MATSUMURA, Takuro ; FUJII, Takashi ; TANAKA, Masayoshi Y.: Quantitative estimation of carbonation and chloride penetration in reinforced concrete by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101 (2014), 245-253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.004>. – ISSN 0584–8547
- [69] FORGY, E.: Cluster Analysis of Multivariate Data: Efficiency versus Interpretability of Classification. In: *Biometrics* 21 (1965), Nr. 3, S. 768–769
- [70] FREEMAN, J.R. ; HARILAL, S.S. ; DIWAKAR, P.K. ; VERHOFF, B. ; HASSANEIN, A.: Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions. In: *Spectrochimica Acta Part B: Ato-*

mic Spectroscopy 87 (2013), 43-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.011>. – ISSN 0584–8547

- [71] FUNK, Werner ; DAMMANN, Vera ; DONNEVERT, Gerhild: *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie - Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik*. WILEY-VCH Verlag, 2005 <https://doi.org/10.1002/9783527624508>
- [72] GAFT, M. ; NAGLI, L. ; ELIEZER, N. ; GROISMAN, Y. ; FORNI, O.: Elemental analysis of halogens using molecular emission by laser-induced breakdown spectroscopy in air. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 98 (2014), Nr. 0, 39-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.05.011>. – ISSN 0584–8547
- [73] GAMEZ, Gerardo ; VORONOV, Maxim ; RAY, Steven J. ; HOFFMANN, Volker ; HIEFTJE, Gary M. ; MICHLER, Johann: Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 70 (2012), 1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.007>. – ISSN 0584–8547
- [74] GARCIA, Carmen C. ; LINDNER, Helmut ; BOHLEN, Alex von ; VADLA, Cedomil ; NIEMAX, Kay: Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation. In: *Journal of Analytical Atomic Spektrometry* 23 (2008), 470-478. <https://doi.org/10.1039/B718845E>
- [75] GEHLEN, Christoph D. ; WIENS, Eugen ; NOLL, Reinhard ; WILSCH, Gerd ; REICHLING, Kenji: Chlorine detection in cement with laser-induced breakdown spectroscopy in the infrared and ultraviolet spectral range. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 10, 1135-1140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.021>. – ISSN 0584–8547
- [76] GELADI, Paul: Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58 (2003), Nr. 5, 767-782. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00037-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00037-5). – ISSN 0584–8547
- [77] GELADI, Paul ; ISAKSSON, Hans ; LINDQVIST, Lennart ; WOLD, Svante ; ESBENSEN, Kim: Principal component analysis of multivariate images. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 5 (1989), Nr. 3, 209-220. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-7159\(89\)90037-5](http://dx.doi.org/10.1016/0169-7159(89)90037-5). – ISSN 0169-7159

1016/0169-7439(89)80049-8. – ISSN 0169-7439

- [78] GELADI, Paul ; KOWALSKI, Bruce R.: Partial least-squares regression: a tutorial. In: *Analytica Chimica Acta* 185 (1986), 1-17. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9). – ISSN 0003-2670
- [79] GELADI, Paul ; SETHSON, Britta ; NYSTRÖM, Josefina ; LILLHONGA, Tom ; LESTANDER, Torbjörn ; BURGER, Jim: Chemometrics in spectroscopy: Part 2. Examples. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 9, 1347-1357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2004.06.009>. – ISSN 0584-8547
- [80] GIACOMO, A. D. ; GAUDIUSO, R. ; DELL'AGLIO, M. ; SANTAGATA, A.: The role of continuum radiation in laser induced plasma spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010), Nr. 5, 385-394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.016>. – ISSN 0584-8547
- [81] GILFRICH, John V. ; BIRKS, L. S.: Estimation of detection limits in x-ray fluorescence spectrometry. In: *Analytical Chemistry* 56 (1984), Nr. 1, 77-79. <https://doi.org/10.1021/ac00265a021>
- [82] GLAUS, Reto ; RIEDEL, Jens ; GORNUSHKIN, Igor: Insight into the Formation of Molecular Species in Laser-Induced Plasma of Isotopically Labeled Organic Samples. In: *Analytical Chemistry* 87 (2015), Nr. 19, 10131-10137. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02926>. – PMID: 26402464
- [83] GOJANI, Ardian B. ; YOH, Jack J.: New ablation experiment aimed at metal expulsion at the hydrodynamic regime. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), Nr. 22, 9268-9272. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.019>. – ISSN 0169-4332
- [84] GOJANI, Ardian B. ; YOH, Jack J. ; YOO, Jong H.: Extended measurement of crater depths for aluminum and copper at high irradiances by nanosecond visible laser pulses. In: *Applied Surface Science* 255 (2008), Nr. 5, Part 2, 2777 - 2781. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.031>. – ISSN 0169-4332
- [85] GONZÁLEZ, A. G. ; HERRADOR, M. Ángeles: A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26 (2007), Nr. 3, 227-238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.009>. – ISSN 0165-9936

- [86] GORBATENKO, Alexander A. ; LABUTIN, Timur A. ; POPOV, Andrey M. ; ZOROV, Nikita B.: Reduction of the matrix influence on analytical signal in laser-enhanced ionization spectrometry with laser sampling. In: *Talanta* 69 (2006), Nr. 4, 1046-1048. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.009>. – ISSN 0039–9140
- [87] GORNUSHKIN, I. B. ; MERK, S. ; DEMIDOV, A. ; PANNE, U. ; SHABANOV, S. V. ; SMITH, B. W. ; OMENETTO, N.: Tomography of single and double pulse laser-induced plasma using Radon transform technique. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 76 (2012), 203-213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.033>. – ISSN 0584–8547
- [88] GORNUSHKIN, I. B. ; SHABANOV, S. V. ; MERK, S. ; TOGNONI, E. ; PANNE, U.: Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the Boltzmann plot method: implications from plasma modeling. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010), 1643-1653. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JA00016G>
- [89] GORNUSHKIN, I. B. ; VÖLKER, T. ; KAZAKOV, A. Y.: Extension and investigation by numerical simulations of algorithm for calibration-free laser induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2018), -. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.06.011>. – ISSN 0584–8547
- [90] GOTTLIEB, C. ; GÜNTHER, T. ; WILSCH, G.: Impact of grain sizes on the quantitative concrete analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 142 (2018), 74-84. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.004>. – ISSN 0584–8547
- [91] GOTTLIEB, C. ; MILLAR, S. ; GROTHE, S. ; WILSCH, G.: 2D evaluation of spectral LIBS data derived from heterogeneous materials using cluster algorithm. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 134 (2017), 58-68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.06.005>. – ISSN 0584–8547
- [92] GOTTLIEB, C. ; MILLAR, S. ; GÜNTHER, T. ; WILSCH, G.: Revealing hidden spectral information of chlorine and sulfur in data of a mobile Laser-induced Breakdown Spectroscopy system using chemometrics. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 132 (2017), 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.04.001>.

- [93] GRAVEL, Jean-Francois Y. ; BOUDREAU, Denis: Study by focused shadowgraphy of the effect of laser irradiance on laser-induced plasma formation and ablation rate in various gases. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 1, 56-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.037>. – ISSN 0584–8547
- [94] GRIEM, Hans R.: *Plasma Spectroscopy*. McGraw-Hill Book Company, 1964
- [95] GUPTA, Maya R. ; CHEN, Yihua: Theory and Use of the EM Algorithm. In: *Foundations and Trends in Signal Processing* 4 (2011), Nr. 3, 223-296. <http://dx.doi.org/10.1561/20000000034>. – ISSN 1932–8346
- [96] GYU, Jung Y. ; KANG, Min S. ; HEO, Jun: Clustering Performance Comparison Using K-Means and Expectation Maximization Algorithms. In: *Biotechnology, Biotechnological Equipment* (2014), 44-48. <http://doi.org/10.1080/13102818.2014.949045>
- [97] H. C. VAN DE HULST: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc. New York, 1981
- [98] HAHN, David W. ; OMENETTO, Nicolás: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma - Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community. In: *Applied Spectroscopy* 64 (2010), Nr. 12, 335A-336A. <http://dx.doi.org/10.1366/000370210793561691>
- [99] HAHN, David W. ; OMENETTO, Nicolás: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. In: *Applied Spectroscopy* 66 (2012), Nr. 4, 347-419. <http://dx.doi.org/10.1366/11-06574>
- [100] HAKEN, H. ; WOLF, C.: *Atom- und Quantenphysik*. Springer, 2004 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18519-9>
- [101] HARNISCH, Jörg ; RAUPACH, Michael: Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt unter Berücksichtigung der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 106 (2011), Nr. 5, 299-307. <https://doi.org/10.1002/best.201100008>

- [102] HARTIGAN, J. A. ; WONG, M. A.: Algorithm AS 136: A K-Means Clustering Algorithm. In: *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)* 28 (1979), Nr. 1, 100-108. <http://dx.doi.org/10.2307/2346830>
- [103] HASCHKE, Michael ; FLOCK, Jörg ; 1 (Hrsg.): *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis*. WILEY-VCH Verlag, 2017 <https://doi.org/10.1002/9783527808816>. – ISBN 978–3–527–34292–1
- [104] HERMANN, Jörg ; GERHARD, Christoph ; AXENTE, Emanuel ; DUTOUQUET, Christophe: Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 100 (2014), 189-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.014>. – ISSN 0584–8547
- [105] HERTEL, Ingolf V. ; SCHULZ, Claus-Peter: *Atome, Moleküle und optische Physik 2*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11973-6>
- [106] HOMAN, Lydia ; ABABNEH, Ayman N. ; XI, Yunping: The effect of moisture transport on chloride penetration in concrete. In: *Construction and Building Materials* 125 (2016), 1189-1195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.124>. – ISSN 0950–0618
- [107] HOU, Huaming ; CHAN, George C.-Y. ; MAO, Xianglei ; ZORBA, Vassilia ; ZHENG, Ronger ; RUSSO, Richard E.: Femtosecond Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry for Zirconium Isotope Analysis. In: *Analytical Chemistry* 87 (2015), Nr. 9, 4788-4796. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00056>
- [108] HOWARD MARK AND JERRY WORKMAN JR. ; 1ST (Hrsg.): *Chemometrics in Spectroscopy*. Elsevier, 2007
- [109] HUBER, N. ; ESCHLBÖCK-FUCHS, S. ; SCHERNDL, H. ; FREIMUND, A. ; HEITZ, J. ; PEDARNIG, J.D.: In-line measurements of chlorine containing polymers in an industrial waste sorting plant by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Applied Surface Science* 302 (2014), 280-285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.070>. – ISSN 0169–4332

- [110] HÜGEL, Helmut ; GRAF, Thomas: *Laser in der Fertigung - Grundlagen der Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. Vieweg+Teubner, 2014 <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9570-7>
- [111] HUNKELER, F. ; UNRICHT, H. ; DEILLON, F.: Untersuchungen zur Chloridbestimmung im Beton und Durchführung eines 2-stufigen Ringversuchs / Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton (TFB) Wildeg. 2000. – Forschungsbericht
- [112] IBACH, Harald ; LÜTH, Hans: *Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009 <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85795-2>
- [113] IRIARTE, Daniela ; CORSI, M. ; CRISTOFORETTI, G. ; HIDALGO, M. ; LEGNAIOLI, S. ; PALLESCHI, V. ; SALVETTI, A. ; TOGNONI, E.: The effect of laser-induced crater depth in LIBS analysis and shock wave dynamics. In: *OSA Trends in Optics and Photonics Series* (2002). <https://doi.org/10.1364/LIBS.2002.FD2>
- [114] IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY: *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Appendix II - Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. 2001
- [115] JANTZI, Sarah C. ; MOTTO-ROS, Vincent ; TRICHARD, Florian ; MARKUSHIN, Yuri ; MELIKECHI, Noureddine ; GIACOMO, Alessandro D.: Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 115 (2016), 52-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.11.002>. – ISSN 0584–8547
- [116] JOHANNES, Unseld ; ALBRECHT, Wolter: Neues Analyseverfahren für gemeinsam vermahlene Zement - New Analysis Method for Interground Cements. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), Nr. 4, 557-561. <https://doi.org/10.1002/cite.201700116>
- [117] JUDGE, Elizabeth J. ; COLGAN, James ; CAMPBELL, Keri ; II, James E. B. ; JOHNS, Heather M. ; KILCREASE, David P. ; CLEGG, Samuel: Theoretical and experimental investigation of matrix effects observed in emission spectra of binary mixtures of sodium and copper and magnesium and copper pressed powders. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 122 (2016), 142-148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.06.004>. – ISSN 0584–8547

- [118] JUNG, E.C. ; LEE, D.H. ; YUN, J.-I. ; KIM, J.G. ; YEON, J.W. ; SONG, K.: Quantitative determination of uranium and europium in glass matrix by laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66 (2011), Nr. 9-10, 761-764. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2011.09.002>. – ISSN 0584–8547
- [119] KANE, Jean S.: Homogeneity of Reference Materials. In: *Analyst* 122 (1997), 1289-1292. <http://dx.doi.org/10.1039/A704786J>
- [120] KAPTEINA, Gesa: *Modell zur Beschreibung des Eindringens von Chlorid in Beton von Verkehrsbauwerken*, Technische Universität München, Diss., 2011
- [121] KASHIF CHAUDHARY, Syed Zuhaib Haider R. ; ALI, Jalil: Laser-Induced Plasma and its Applications. Version:2016. <https://doi.org/10.5772/61784>. In: *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. InTech, 2016
- [122] KEMPENAERS, L. ; VINCZE, L. ; JANSSENS, K.: The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000), Nr. 6, 651-669. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00207-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00207-X). – ISSN 0584–8547
- [123] KESSLER, Waltraud: *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma, Bio- und Prozessanalytik*. Wiley-VCH, 2007 <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610037>
- [124] KIM, Taesam ; LIN, C. T. ; YOON, Yoonyeol: Compositional Mapping by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 22, 4284-4287. <http://dx.doi.org/10.1021/jp980245m>
- [125] KLINGER, Richard: Der Mikrowellenaufschluss als richtungsweisendes Totalaufschlussverfahren in der geochemischen Analytik. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 17 (2005), May, Nr. 3, 151-158. <https://doi.org/10.1065/uwsf2005.04.098>. – ISSN 1865–5084
- [126] KOHRI, Masato ; UEDA, Takao ; MIZUGUCHI, Hiroyuki: Application of a Near-Infrared Spectroscopic Technique to Estimate the Chloride Ion Content in Mortar Deteriorated

- by Chloride Attack and Carbonation. In: *Journal of Advanced Concrete Technology* 8 (2010), Nr. 1, 15-25. <http://dx.doi.org/10.3151/jact.8.15>
- [127] KRASNIKER, Rivie ; BULATOV, Valery ; SCHECHTER, Israel: Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001), Nr. 6, 609-618. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00194-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00194-X). – ISSN 0584–8547
- [128] KROMIDAS, Stavros: *Handbuch der Validierung in der Analytik*. WILEY-VCH Verlag, 2009 <https://doi.org/10.1002/9783527624911>
- [129] KROMIDAS, Stavros: *Validierung in der Analytik*. WILEY-VCH Verlag, 2011 <https://doi.org/10.1002/9783527624911>
- [130] KRUEER, William L.: *The Physics Of Laser Plasma Interactions*. CRC Press, 2003 (Frontiers in Physics). – ISBN 0–8133–4083–7
- [131] KÜCHLIN, Dagmar ; HERSEL, Otmar: *Betontechnologische Daten*. Heidelberg Cement AG, Entwicklung & Anwendung, 2017
- [132] LABUTIN, T. A. ; POPOV, A. M. ; RAIKOV, S. N. ; ZAYTSEV, S. M. ; LABUTINA, N. A. ; ZOROV, N. B.: Determination of chlorine in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy in air. In: *Journal of Applied Spectroscopy* 80 (2013), Nr. 3, 315-318. <http://dx.doi.org/10.1007/s10812-013-9766-8>. – ISSN 1573–8647
- [133] LABUTIN, Timur A. ; LEDNEV, Vasily N. ; ILYIN, Alexey A. ; POPOV, Andrey M.: Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31 (2016), 90-118. <http://dx.doi.org/10.1039/C5JA00301F>
- [134] LABUTIN, Timur A. ; POPOV, Andrey M. ; LEDNEV, Vasily N. ; ZOROV, Nikita B.: Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009), Nr. 10, 938-949. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.07.033>. – ISSN 0584–8547
- [135] LABUTIN, Timur A. ; POPOV, Andrey M. ; ZAYTSEV, Sergey M. ; ZOROV, Nikita B. ; BELKOV, Mikhail V. ; KIRIS, Vasilii V. ; RAIKOV, Sergey N.: Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 99

- (2014), 94-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.021>. – ISSN 0584–8547
- [136] LABUTIN, Timur A. ; ZAYTSEV, Sergey M. ; POPOV, Andrey M. ; SELIVERSTOVA, Irina V. ; BOZHENKO, Sergey E. ; ZOROV, Nikita B.: Comparison of the thermodynamic and correlation criteria for internal standard selection in laser-induced breakdown spectrometry. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 87 (2013), Nr. 0, 57 - 64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.021>. – ISSN 0584–8547
- [137] LEIS, Franz ; SDORRA, Wolfgang ; BAK KO, Jae ; NIEMAX, Kay: Basic investigations for laser microanalysis: I. Optical emission spectrometry of laser-produced sample plumes. In: *Microchimica Acta* 98 (1989), Jul, Nr. 4, 185-199. <https://doi.org/10.1007/BF01244595>. – ISSN 1436–5073
- [138] LENZNER, M. ; KRÜGER, J. ; SARTANIA, S. ; CHENG, Z. ; SPIELMANN, C. ; MOUROU, G. ; KAUTEK, W. ; KRAUSZ, F.: Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Nr. 4076. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4076>
- [139] LÜ, Tao ; HU, Yang ; LI, Zihan ; MENG, Jiuling ; ZHANG, Changjiang ; TUYIZERE, Emmanuel: Visualization of differences in nanosecond laser ablation behavior for geological standard samples with different matrices. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 147 (2018), 43 - 50. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.009>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.009>. – ISSN 0584–8547
- [140] LI, Xiongwei ; WANG, Zhe ; FU, Yangting ; LI, Zheng ; NI, Weidou: A model combining spectrum standardization and dominant factor based partial least square method for carbon analysis in coal using laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 99 (2014), Nr. 0, 82-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.017>. – ISSN 0584–8547
- [141] LOCHER, Friedrich W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau+Technik, 2000. – ISBN 978–3–7640–0700–3
- [142] LOCHTE-HOLTGREVEN, W. (Hrsg.): *Plasma Diagnostics*. North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1968

- [143] LOPEZ-QUINTAS, I. ; PIÑON, V. ; MATEO, M.P. ; NICOLAS, G.: Effect of surface topography in the generation of chemical maps by laser-induced plasma spectroscopy. In: *Applied Surface Science* 258 (2012), Nr. 23, 9432-9436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.026>. – ISSN 0169–4332
- [144] LUPULESCU, Cosmin: *Femtosecond Analysis and Feedback Control of Molecular Processes in Organometallic and Alkaline Systems*, Freie Universität Berlin, Diss., 2004
- [145] MARTIN, Sven: *Zerstörmechanismen in optischen Materialien bei Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen*, Freien Universität Berlin, Diss., 2004
- [146] MARUYAMA, Yoko ; OGAWA, Kazunori ; OKADA, Tatsuaki ; KATO, Manabu: Laboratory experiments of particle size effect in X-ray fluorescence and implications to remote X-ray spectrometry of lunar regolith surface. In: *Earth, Planets and Space* 60 (2008), Nr. 4, 293-297. <https://doi.org/10.1186/BF03352794>. – ISSN 1880–5981
- [147] MATIASKE, Anna-Maria: *Laserinduzierte Plasmaspektroskopie an Glas- und Mineralschmelzen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2015
- [148] MCWHIRTER, R. W. P.: Spectral Intensities. In: *Academic Press, New York* In: Plasma Diagnostic Techniques - Chapter 5 (1965), S. 201–264
- [149] MIHAI, Stafe ; AURELIAN, Marcu ; NICULAE, Puscas: *Pulsed Laser Ablation of Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40978-3>. – ISBN 978–3–642–40977–6
- [150] MILLAR, Steven ; GOTTLIEB, Cassian ; GÜNTHER, Tobias ; SANKAT, Nina ; WILSCH, Gerd ; KRUSCHWITZ, Sabine: Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) - A review and validation. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 147 (2018), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.015>
- [151] MILLAR, Steven ; WILSCH, Gerd ; EICHLER, Thorsten ; GOTTLIEB, Cassian ; WIGGENHAUSER, Herbert: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) im Bauwesen - automatisierte Baustoffanalyse. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 110 (2015), Nr. 8, 501-510. <http://dx.doi.org/10.1002/best.201500030>. – ISSN 1437–1006

- [152] MITCHELL, Tom M.: *Machine Learning*. McGraw-Hill Book Company, 1997 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1689\(199909\)9:3<191::AID-STVR184>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1689(199909)9:3<191::AID-STVR184>3.0.CO;2-E). – ISBN 0-07-042807-7
- [153] MIZIOLEK, Andrzej W. ; PALLESCHI, Vincenzo ; SCHECHTER, Israel: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Cambridge University Press, 2009 <http://dx.doi.org/10.1017/CB09780511541261>
- [154] MOLKENTHIN, André: *Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2009
- [155] MOON, Youngmin ; HAN, Jung H. ; LEE, Jong J. ; JEONG, Sungho: Influence of water content on the laser-induced breakdown spectroscopy analysis of human cell pellet. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 114 (2015), 27 - 33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.020>. – ISSN 0584-8547
- [156] MORTIMER, Charles E. ; MÜLLER, Ulrich: *Chemie*. 9. Auflage. Thieme Verlag, 2007. – ISBN 9783134843095
- [157] MOTTO-ROS, V. ; SANCEY, L. ; WANG, X.C. ; MA, Q.L. ; LUX, F. ; BAI, X.S. ; PANCZER, G. ; TILLEMENT, O. ; YU, J.: Mapping nanoparticles injected into a biological tissue using laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 87 (2013), 168-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.020>. – ISSN 0584-8547
- [158] MOTTO-ROS, V. ; SYVILAY, D. ; BASSEL, L. ; NEGRE, E. ; TRICHARD, F. ; PELASCHINI, F. ; HADDAD, J. E. ; HARHIRA, A. ; MONCAYO, S. ; PICARD, J. ; DEVISMES, D. ; BOUSQUET, B.: Critical aspects of data analysis for quantification in laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 140 (2018), 54-64. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.12.004>. – ISSN 0584-8547
- [159] MUSAZZI, Sergio ; PERINI, Umberto: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Theory and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2014 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-45085-3>

- [160] MZYK, Zofia ; BARANOWSKA, Irena ; MZYK, Jan: Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples. In: *X-Ray Spectrometry* 31 (2002), Nr. 1, 39-46. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.534>. – ISSN 1097–4539
- [161] NAES, Benjamin E. ; UMPIERREZ, Sayuri ; RYLAND, Scott ; BARNETT, Cleon ; ALMIRALL, Jose R.: A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008), Nr. 10, 1145-1150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.005>. – ISSN 0584–8547
- [162] NEROTH, G. ; VOLLENSCHAAR, D.: *Wendehorst Baustoffkunde - Grundlagen - Baustoffe - Oberflächenschutz*. 27. Vieweg+ Teubner, 2011 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9919-4>. – ISBN 978–3–8348–9919–4
- [163] NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY: *Atomic Spectra Database (Stand 2018)*
- [164] NOLL, Reinhard: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20668-9>. – ISBN 978–3–642–20667–2
- [165] NOLTE, Stefan: *Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen*, Göttingen, Diss., 1995
- [166] NOLTING, Wolfgang: *Grundlagen Theoretische Physik 6 - Statistische Physik*. Springer Spektrum, 2014 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-25393-5>. – ISBN 978–3–642–25392–8
- [167] OMENETTO, Nicolo ; VINIK, Paul: Feasibility of atomic and molecular laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to in situ determination of chlorine in concrete / University of Florida - Department of Chemistry. 2016. – Research final report
- [168] OSTRÁ, Miren ; UBIDE, Carlos ; VIDAL, Maider ; ZURIARRAIN, Juan: Detection limit estimator for multivariate calibration by an extension of the IUPAC recommendations for univariate methods. In: *Analyst* 133 (2008), 532-539. <http://dx.doi.org/10.1039/B716965P>

- [169] PACE, D. M. D. ; MIGUEL, R. E. ; ROCCO, H. O. D. ; GARCÍA, F. A. ; PARDINI, L. ; LEGNAIOLI, S. ; LORENZETTI, G. ; PALLESCHI, V.: Quantitative analysis of metals in waste foundry sands by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 131 (2017), 58-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2017.03.007>. – ISSN 0584–8547
- [170] PANNE, U. ; CLARA, M. ; HAISCH, C. ; NIESSNER, R.: Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II. Process analysis. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998), Nr. 14, 1969-1981. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00239-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00239-0). – ISSN 0584–8547
- [171] PANNE, U. ; HAISCH, C. ; CLARA, M. ; NIESSNER, R.: Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998), Nr. 14, 1957-1968. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00238-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00238-9). – ISSN 0584–8547
- [172] PARIGGER, Christian G.: Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 79-80 (2013), Nr. 0, 4 - 16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.012>. – ISSN 0584–8547
- [173] PARIGGER, Christian G. ; WOODS, Alexander C. ; SURMICK, David M. ; GAUTAM, Ghaneshwar ; WITTE, Michael J. ; HORNKOHL, James O.: Computation of diatomic molecular spectra for selected transitions of aluminum monoxide, cyanide, diatomic carbon, and titanium monoxide. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 107 (2015), 132 - 138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.02.018>. – ISSN 0584–8547
- [174] PEARSE, R. W. B. ; GAYDON, A. G. ; 2ND (Hrsg.): *The Identification of Molecular Spectra*. CHAPMAN & HALL LTD., 1950 <http://dx.doi.org/10.1021/j150488a017>
- [175] PEDARNIG, J. D. ; KOLMHOFER, P. ; HUBER, N. ; PRAHER, B. ; HEITZ, J. ; RÖSSLER, R.: Element analysis of complex materials by calibration-free laser-induced break-

- down spectroscopy. In: *Applied Physics A: Materials Science Processing* (2012). <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-012-7208-8>
- [176] PRAHER, B. ; PALLESCHI, V. ; VISKUP, R. ; HEITZ, J. ; PEDARNIG, J.D.: Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010), Nr. 8, 671-679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.010>. – ISSN 0584–8547
- [177] PROVERBIO, Edoardo ; CARASSITI, Fabio: Evaluation of chloride content in concrete by X-ray fluorescence. In: *Cement and Concrete Research* 27 (1997), Nr. 8, 1213-1223. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00108-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00108-7). – ISSN 0008–8846
- [178] REIMER, Ludwig: *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977
- [179] RINNAN, Asmund: Pre-processing in vibrational spectroscopy - when, why and how. In: *Analytical Methods* 6 (2014), 7124-7129. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY42270D>
- [180] ROMERO, Dolores ; LASERNA, J. J.: Multielemental Chemical Imaging Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry. In: *Analytical Chemistry* 69 (1997), Nr. 15, 2871-2876. <http://dx.doi.org/10.1021/ac9703111>
- [181] RUI, Zhao ; ZHONG-CHENG, Liang ; BING, Han ; HONG-CHAO, Zhang ; RONG-QING, Xu ; JIAN, Lu ; XIAO-WU, Ni: Mechanism of laser-induced plasma shock wave evolution in air. In: *Chinese Physics B* 18 (2009), Nr. 5, 299-302. <http://stacks.iop.org/1674-1056/18/i=5/a=027>
- [182] RULLIERE, Claude: *Femtosecond Laser pulses*. Springer, 2005 <https://doi.org/10.1007/b137908>
- [183] RUSSO, Richard E. ; MAO, Xianglei ; BORISOV, Oleg V.: Laser ablation sampling. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 17 (1998), Nr. 89, 461-469. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(98\)00047-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(98)00047-8). – ISSN 0165–9936
- [184] RUSSO, Richard E. ; MAO, Xianglei ; LIU, Haichen ; GONZALEZ, Jhanis ; MAO, Samuel S.: Laser ablation in analytical chemistry - a review. In: *Talanta* 57 (2002), Nr. 3, 425-451. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00053-X). – ISSN 0039–9140

- [185] RUSSO, Richard E. ; MAO, Xianglei ; MAO, Samuel S.: The Physics of Laser Ablation in Microchemical. In: *Analytical Chemistry* 74 (2002), Nr. 3, 70A-77A. <https://doi.org/10.1021/ac0219445>
- [186] SCHAAF, Peter (Hrsg.): *Laser Processing of Materials - Fundamentals, Applications and Developments*. Springer Berlin Heidelberg, 2010 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13281-0>. – ISBN 978-3-642-13281-0
- [187] SCHEYDT, Jennifer C.: *Mechanism der Korrosion bei ultrahochfestem Beton*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2013
- [188] SCHWANDER, M. ; KWIATKOWSKI, P. ; PRIESKE, M.: Comparison of analytical methods to determine the electron density and temperature for a laser-based atmospheric plasma jet. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 123 (2016), 68-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.07.013>. – ISSN 0584-8547
- [189] SCHWEDT, Georg ; SCHMIDT, Thorsten C. ; SCHMITZ, Oliver J.: *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. WILEY-VCH Verlag, 2016
- [190] SDORRA, Wolfgang ; QUENTMEIER, Alfred ; NIEMAX, Kay: Basic investigations for laser microanalysis: II. Laser-induced fluorescence in laser-produced sample plumes. In: *Microchimica Acta* 98 (1989), Juli, Nr. 4, 201-218. <https://doi.org/10.1007/BF01244596>. – ISSN 1436-5073
- [191] SETZER, M. J.: Transportvorgänge und Porenstruktur - Wassertransport. In: *Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Verbands der Österreichischen Zementfabrikanten VÖZ* Heft 39 (1987), S. 7-17
- [192] SILVA, Nelson ; LUPING, Tang ; RAUCH, Sebastien: Application of LA-ICP-MS for meso-scale chloride profiling in concrete. In: *Materials and Structures* 46 (2013), Nr. 8, 1369-1381. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-012-9979-y>. – ISSN 1871-6873
- [193] STARK, Jochen ; WICHT, Bernd: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Springer Vieweg, 2013 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-35278-2>
- [194] STIESS, Matthias: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer, Berlin Heidelberg, 2007 <https://doi.org/10.1007/978/3-540-32552-9>. – ISBN 978-3-540-32551-2

- [195] TAFTE, Alexander ; WILSCH, Gerd ; SCHAURICH, Dieter ; WERITZ, Friederike: Einsatz der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen - Teil 1: Verfahrensbeschreibung und Durchführung von Zementanalysen. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 103 (2002), Nr. S2, 14-15. <http://dx.doi.org/10.1002/best.200810202>. – ISSN 1437–1006
- [196] TAFTE, Alexander ; WILSCH, Gerd ; SCHAURICH, Dieter ; WERITZ, Friederike: Einsatz der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen - Teil 2: Ermittlung von bauschädlichen Salzen. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 99 (2004), Nr. 9, 761-762. <http://dx.doi.org/10.1002/best.200490199>. – ISSN 1437–1006
- [197] TAYLOR, H. F. W.: *Cement Chemistry*. 2. Academic Press, London, 1997
- [198] THOMPSON, Michael: *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989 <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0697-9>
- [199] TIAN-HANG, Liu ; ZUO-QIANG, Hao ; XUN, Gao ; ZE-HAO, Liu ; JING-QUAN, Lin: Shadowgraph investigation of plasma shock wave evolution from Al target under 355-nm laser ablation. In: *Chinese Physics B* 23 (2014), Nr. 8. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/8/085203>
- [200] TOGNONI, E. ; CRISTOFORETTI, G. ; LEGNAIOLI, S. ; PALLESCHI, V.: Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010), Nr. 1, 1-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.006>. – ISSN 0584–8547
- [201] TOGNONI, E. ; PALLESCHI, V. ; CORSI, M. ; CRISTOFORETTI, G.: Quantitative microanalysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002), Nr. 7, 1115-1130. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00053-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00053-8). – ISSN 0584–8547
- [202] TOGNONI, Elisabetta ; CRISTOFORETTI, Gabriele: Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: An introductory review. In: *Optics & Laser Technology* 79 (2016), 164-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.12.010>. – ISSN 0030–3992

- [203] TSUYUKI, KENICHIRO ; MIURA, SATORU ; IDRIS, NASRULLAH ; HENDRIK, KOO ; KURNIAWAN, TJUNG JIE L. ; KAGAWA, KIICHIRO: Measurement of concrete strength using the emission intensity ratio between Ca(II) 396.8 nm and Ca(I) 422.6 nm in a Nd:YAG laser-induced plasma. In: *Applied Spectroscopy* 60 (2006), Nr. 1, S. 61–64
- [204] VADILLO, José M. ; LASERNA, J. J.: Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 2, 147-161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2003.11.006>. – ISSN 0584–8547
- [205] VINZI, Vincenzo E. ; CHIN, Wynne W. ; HENSELER, Jörg ; WANG, Huiwen: *Handbook of Partial Least Squares: Concepts, Methods and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-32827-8>. – ISBN 978–3–540–32825–4
- [206] VÖLKERMAYER, Frank: *Selektiver Materialabtrag auf Dünnschichtsystemen mittels direktschreibender UV-Laserstrahlung*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Diss., 2011
- [207] ŠAVIJA, Branko ; SCHLANGEN, Erik ; PACHECO, José ; MILLAR, Steven ; EICHLER, Thorsten ; WILSCH, Gerd: Chloride ingress in cracked concrete: a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) study. In: *Journal of Advanced Concrete Technology* 12 (2014), Nr. 10, 425-442. <http://dx.doi.org/10.3151/jact.12.425>
- [208] WANG, X. ; MOTTO-ROS, V. ; PANCZER, G. ; LIGNY, D. D. ; YU, J. ; BENOIT, J.M. ; DUSSOSSOY, J.L. ; PEUGET, S.: Mapping of rare earth elements in nuclear waste glass-ceramic using micro laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 87 (2013), 139-146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.022>. – ISSN 0584–8547
- [209] WEIKERT, M.: *Oberflächenstrukturieren mit ultrakurzen Laserpulsen*, Universität Stuttgart, Diss., 2005
- [210] WELZ, Bernhard ; SPERLING, Michael: *Atomabsorptionsspektroskopie*. WILEY-VCH Verlag, 1997 <https://doi.org/10.1002/3527603204>. – ISBN 9783527283057

- [211] WERITZ, Friederike ; RYAH, S. ; SCHAURICH, Dieter ; TAFTE, Alexander ; WILSCH, Gerd: Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005), Nr. 7-8, 1121-1131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.036>. – ISSN 0584–8547
- [212] WERITZ, Friederike ; SCHAURICH, Dieter ; TAFTE, Alexander ; WILSCH, Gerd: Effect of heterogeneity on the quantitative determination of trace elements in concrete. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (2006), Nr. 2, 248-255. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0362-0>. – ISSN 1618–2642
- [213] WERITZ, Friederike ; SCHAURICH, Dieter ; WILSCH, Gerd: Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in the near-infrared-region. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 12, 1504-1511. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.017>. – ISSN 0584–8547
- [214] WERITZ, Friederike ; TAFTE, Alexander ; SCHAURICH, Dieter ; WILSCH, Gerd: Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. In: *Construction and Building Materials* 23 (2009), Nr. 1, 275-283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.12.016>. – ISSN 0950–0618
- [215] WERNER, Gerhard ; WERNER, Tobias ; HARRIS, Daniel C.: *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2014 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37788-4>. – ISBN 978–3–642–37787–7
- [216] WEST, Margaret ; ELLIS, Andrew T. ; STRELI, Christina ; VANHOOF, Christine ; WOBRAUSCHEK, Peter: 2017 atomic spectrometry update - a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017), 1629-1649. <http://dx.doi.org/10.1039/C7JA90035J>
- [217] WIGGENHAUSER, Herberg ; SCHAURICH, Dieter ; WILSCH, Gerd: LIBS for non-destructive testing of element distributions on surfaces. In: *NDT & E International* 31 (1998), Nr. 4, 307-313. [http://dx.doi.org/10.1016/S0963-8695\(98\)00008-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0963-8695(98)00008-5). –

- [218] WILSCH, G. ; SCHAURICH, D. ; WIGGENHAUSER, H.: Imaging Laser Analysis of building materials - Practical examples. In: *AIP Conference Proceedings* 1335 (2011), Nr. 1, 1315-1322. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3592085>
- [219] WILSCH, Gerd ; WERITZ, Friederike ; SCHAURICH, Dieter ; WIGGENHAUSER, Herbert: Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy. In: *Construction and Building Materials* 19 (2005), Nr. 10, 724-730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.06.001>. – ISSN 0950–0618
- [220] WINDOM, Bret C. ; HAHN, David W.: Laser ablation-laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009), 1665-1675. <http://dx.doi.org/10.1039/B913495F>
- [221] WINEFORDNER, James D. ; GORNUSHKIN, Igor B. ; CORRELL, Tiffany ; GIBB, Emily ; SMITH, Benjamin W. ; OMENETTO, Nicolo: Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry (LIBS) a future super star. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004), 1061-1083. <http://dx.doi.org/10.1039/B400355C>
- [222] WOLD, Jens P. ; KERMIT, Martin ; SEGTMAN, Vegard H.: Chemical Imaging of Heterogeneous Muscle Foods Using Near-Infrared Hyperspectral Imaging in Transmission Mode. In: *Applied Spectroscopy* 70 (2016), Nr. 6, 953-961. <http://dx.doi.org/10.1177/0003702816641260>
- [223] XIA, Han ; BAKKER, M.C.M.: Reliable classification of moving waste materials with {LIBS} in concrete recycling. In: *Talanta* 120 (2014), 239-247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.082>. – ISSN 0039–9140
- [224] YADAV, Anshul ; DHINGRA, Sakshi: A review on k-means clustering technique. In: *International Journal of Latest Reserach in Science and Technology* 5 (2016), August. – ISSN 2278–5299
- [225] YADAV, Jyoti ; SHARMA, Monika: A Review of k-mean Algorithm. In: *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)* 4 (2013)

- [226] YOO, J. H. ; JEONG, S. H. ; GREIF, R. ; RUSSO, R. E.: Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 3, 1638-1649. <https://doi.org/10.1063/1.373865>
- [227] ZHANG, Shudi ; WANG, Xiaohua ; HE, Miaohong ; JIANG, Yunbin ; ZHANG, Bochao ; HANG, Wei ; HUANG, Benli: Laser-induced plasma temperature. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 97 (2014), Nr. 0, 13-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.009>. – ISSN 0584–8547
- [228] ZHANG, Shudi ; ZHANG, Bochao ; HANG, Wei ; HUANG, Benli: Chemometrics and theoretical approaches for evaluation of matrix effect in laser ablation and ionization of metal samples. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 107 (2015), 17-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.02.009>. – ISSN 0584–8547
- [229] ZHENG, Lijuan ; NIU, Sheng ; KHAN, Abdul Q. ; YUAN, Shuai ; YU, Jin ; ZENG, Heping: Comparative study of the matrix effect in Cl analysis with laser-induced breakdown spectroscopy in a pellet or in a dried solution layer on a metallic target. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 118 (2016), 66-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.007>. – ISSN 0584–8547
- [230] ZOROV, Nikita B. ; GORBATENKO, Alexander A. ; LABUTIN, Timur A. ; POPOV, Andrey M.: A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010), Nr. 8, 642-657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.009>. – ISSN 0584–8547

Normen und Richtlinien

| | |
|------------------------------|---|
| [N1] DIN EN 206 | Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206:2013+A1:2016, Beuth Verlag, Berlin 2017 |
| [N2] DIN EN 197-1 | Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011, Beuth Verlag, Berlin 2011 |
| [N3] DIN EN 196-1 | Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2005, Beuth Verlag, Berlin 2005 |
| [N4] DIN EN 196-2 | Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-2:2013, Beuth Verlag, Berlin 2013 |
| [N5] DIN CEN/TR 196-4 | Prüfverfahren für Zement - Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile; Deutsche Fassung DIN-Fachbericht CEN/TR 196-4:2007, Beuth Verlag, Berlin 2007 |
| [N6] DIN EN 196-6 | Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit; Deutsche Fassung EN 196-6:2010, Beuth Verlag, Berlin 2010 |
| [N7] DIN EN 12620 | Gesteinskörnungen für Beton; Deutsche Fassung EN 12620:2013, Beuth Verlag, Berlin 2013 |
| [N8] DIN EN 13055-1 | Leichte Gesteinskörnungen Teil 1: Leichte Gesteinskörnungen für Beton, Mörtel und Einpressmörtel, Deutsche Fassung EN 13055-1:2002, Beuth Verlag, Berlin 2002 |
| [N9] DIN EN 13139 | Gesteinskörnungen für Mörtel, Deutsche Fassung EN 13139:2002, Beuth Verlag, Berlin 2002 |

| | |
|-----------------------------|---|
| [N10] DIN 1045-2 | Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1, Beuth Verlag, Berlin 2008 |
| [N11] DIN EN 14630 | Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Bestimmung der Karbonatisierungstiefe im Festbeton mit der Phenolphthalein-Prüfung, Beuth Verlag, Berlin 2007 |
| [N12] EN 13263-1 | Silikastaub für Beton - Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Konformitätskriterien, Beuth Verlag, Berlin 2009 |
| [N13] EN 15167-1 | Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Konformitätskriterien, Beuth Verlag, Berlin 2009 |
| [N14] DIN 32645 | Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung, Beuth Verlag, Berlin 2008 |
| [N15] DIN ISO 11095 | Lineare Kalibrierung unter Verwendung von Referenzmaterialien (ISO 11095:1996); Text Deutsch und Englisch, Beuth Verlag, Berlin 2008 |
| [N16] DIN ISO 5725-2 | Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens, Beuth Verlag, Berlin 2002 |
| [N17] DIN ISO 5725-4 | Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 4: Grundlegende Methoden für die Ermittlung der Richtigkeit eines vereinheitlichten Messverfahrens, Beuth Verlag, Berlin 2003 |
| [N18] CEN/TS 16800 | Anleitung zur Validierung von analytischen Verfahren; Deutsche Fassung FprCEN/TS 16800:2014, Beuth Verlag, Berlin 2003 |

- [N19] ISO/TS 28037** Determination and use of straight-line calibration functions, Beuth Verlag, Berlin 2010
- [N20] ISO 11843-1** Erkennungsfähigkeit - Teil 1: Begriffe, Beuth Verlag, Berlin 2004
- [N21] ISO 11843-2** Erkennungsfähigkeit - Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung, Beuth Verlag, Berlin 2006
- [N22] ISO 11843-5** Erkennungsfähigkeit - Teil 5: Verfahren in den Fällen der linearen und der nicht-linearen Kalibrierung, Beuth Verlag, Berlin 2009
- [N23] DIN EN 933-4** Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnung - Teil 4: Bestimmung der Kornform, Beuth Verlag, Berlin 2015
- [N24] DIN 51418-1** Röntgenspektralanalyse - Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) - Teil 1: Allgemeine Begriffe und Grundlagen, Beuth Verlag, Berlin 2008
- [N25] DIN 51418-2** Röntgenspektralanalyse - Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) - Teil 2: Allgemeine Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung, Beuth Verlag, Berlin 2015
- [N26] DIN ISO 9276-1** Representation of results of particle size analysis - Part 1: Graphical representation, Beuth Verlag, Berlin 2004
- [N27] ISO 13320** Particle size analysis - Laser diffraction methods, Beuth Verlag, Berlin 2009
- [N28] DIN 5036-3** Strahlungsphysikalische und lichttechnische Eigenschaften von Materialien; Meßverfahren für lichttechnische und spektrale strahlungsphysikalische Kennzahlen, Beuth Verlag, Berlin 1979
- [N29] CIE 130** Praktische Methoden für Reflexions- und Transmissionsmessungen, Beuth Verlag, Berlin 1998

- [N30] DIN EN 1045-2** Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206, Beuth Verlag, Berlin 2014
- [R1] DAfStb Heft 401** Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton, Beuth Verlag, Berlin 1989
- [R2] RI SIB:2001-10** Betonbauteile; DAfStb Instandsetzungs-Richtlinie:2001-10; RL SIB:2001-10, Beuth Verlag, Berlin 2001

Anhang A - Spektrallinien

Tab. 5.3: Elektronenkonfigurationen und Energieniveaus von Spektrallinien nach NIST

| Ion | λ in nm | unteres und oberes Niveau | $E_i - E_k$ | A_{ik} | f_{ik} | $g_i - g_k$ |
|--------|-----------------|---|--------------|-------------------|----------|-------------|
| Al I | 308,21 | $3s^2 3p - 3s^2 3d$ | 0,00 - 4,02 | $5,87 \cdot 10^7$ | 0,17 | 2-4 |
| Al I | 309,27 | $3s^2 3p - 3s^2 3d$ | 0,01 - 4,02 | $7,29 \cdot 10^7$ | 0,16 | 4-6 |
| C I | 833,51 | $2s^2 2p 3s - 2s^2 2p 3p$ | 7,68 - 9,17 | $3,51 \cdot 10^7$ | 0,12 | 3-1 |
| Ca I | 422,67 | $3p^6 4s^2 - 3p^6 4s 4p$ | 0,00 - 2,93 | $2,18 \cdot 10^8$ | 1,75 | 1-3 |
| Ca II | 315,89 | $3p^6 3p - 3p^6 4d$ | 3,12 - 7,05 | $3,10 \cdot 10^8$ | 0,93 | 2-4 |
| Ca II | 317,93 | $3p^6 3p - 3p^6 4d$ | 3,15 - 7,05 | $3,60 \cdot 10^8$ | 0,82 | 4-6 |
| Ca II | 370,60 | $3p^6 3p - 3p^6 4p$ | 3,12 - 6,47 | $8,80 \cdot 10^7$ | 0,18 | 2-2 |
| Ca II | 373,69 | $3p^6 3p - 3p^6 4p$ | 3,15 - 6,47 | $1,70 \cdot 10^8$ | 0,18 | 4-2 |
| Ca II | 849,80 | $3p^6 3d - 3p^6 4p$ | 1,69 - 3,15 | $1,11 \cdot 10^6$ | 0,01 | 4-4 |
| Cl I | 833,33 | $3s^2 3p^4 ({}^3P) 4s - 3s^2 3p^4 ({}^3P) 4p$ | 8,98 - 10,47 | $1,6 \cdot 10^7$ | 0,17 | 4-4 |
| Cl I | 837,59 | $3s^2 3p^4 ({}^3P) 4s - 3s^2 3p^4 ({}^3P) 4p$ | 8,92 - 10,40 | $2,8 \cdot 10^7$ | 0,39 | 6-8 |
| Mg II* | 280,27 | $2p^6 3s - 2p^6 3p$ | 0,00 - 4,42 | $2,6 \cdot 10^8$ | 0,30 | 2-2 |
| Mg I | 285,81 | $2p^6 3s^2 - 3s 3p$ | 0,00 - 4,34 | $4,9 \cdot 10^8$ | 1,80 | 1-3 |
| Na I | 818,33 | $2p^6 3p - 2p^6 3d$ | 2,1 - 3,6 | $4,29 \cdot 10^7$ | 0,77 | 2-4 |
| Na I | 819,48 | $2p^6 3p - 2p^6 3d$ | 2,1 - 3,6 | $5,14 \cdot 10^7$ | 0,86 | 4-6 |
| O I* | 777,42 | $2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3s - 2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3p$ | 9,15 - 10,74 | $3,69 \cdot 10^7$ | 0,34 | 5-5 |
| O I* | 844,64 | $2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3s - 2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3p$ | 9,52 - 10,99 | $3,22 \cdot 10^7$ | 0,57 | 3-5 |
| Si I | 288,15 | $3s^2 3p^2 - 3s^2 3p 4s$ | 0,78 - 5,08 | $2,77 \cdot 10^7$ | 0,16 | 5-3 |
| Si I | 251,43 | $3s^2 3p^2 - 3s^2 3p 4s$ | 0,00 - 4,93 | $7,39 \cdot 10^7$ | 0,21 | 1-3 |

Bei den mit * gekennzeichneten Elementen handelt es sich um Dublett oder Triplet-Übergänge bei denen mehrere Spektrallinien desselben Elements dicht beieinander liegen. Aufgrund der geringen Auflösung der Spektrometer wurde allerdings nur eine integrierte Spektrallinie beobachtet.

Anhang B - Instrumentelle Komponenten

Tab. 5.4: Übersicht über die verwendeten Laser in dieser Arbeit.

| Bezeichnung | SpitLight 600 | BigSky | Microchiplaser | Brilliant |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Wellenlänge | 1064 nm | 1064 nm | 1064 nm | 1064 nm |
| Repetitionsrate | 50 Hz | 10 Hz | 100 Hz | 10 Hz |
| Pulslänge | 6-8 ns | 6-8 ns | 1,5 ns | 6-8 ns |
| Pulsenergie | bis 600 mJ | bis 400 mJ | bis 3 mJ | bis 400 mJ |
| d_L | $\approx 100 \mu\text{m}$ | $\approx 500 \mu\text{m}$ | $\approx 140 \mu\text{m}$ | $\approx 300 \mu\text{m}$ |
| P_0 | 86 MW | 57 MW | 2 MW | 57 MW |
| I_0 | 270 GW/cm ² | 7 GW/cm ² | 13 GW/cm ² | 20 GW/cm ² |

Tab. 5.5: Übersicht über die verwendeten Spektrometer und Detektoren in dieser Arbeit.

| Spektrometer | Andor Shamrock 303i | | Avantes 2048XL | Acton PI-MAX | Echelle |
|-----------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| Gitter | 1200 mm ⁻¹ | | 1200 mm ⁻¹ | 1200 mm ⁻¹ | |
| Spaltgröße | variable, 80 µm | | 10 µm | variable; 150 µm | |
| F-Zahl (f/#) | f/4 | | 75 mm | f/4 | |
| Spektralbereich | variabel; | | 230 nm bis 510 nm | | 200 nm bis 500 nm |
| | 500 bis 950 nm | | 177 nm bis 310 nm | | |
| | | | 770 nm bis 940 nm | | |
| Detektor | Andor iDus-420 | Andor iStar | | | |
| # Pixel | 1024 x 512 | 512 x 512 | 1 x 2048 | 512 x 512 | 1 x 53000 |
| Pixelgröße | 30 µm ² | 30 µm ² | 14 µm | - | - |
| Pixeltiefe | 30 µm | 30 µm ² | 500 µm | - | - |
| Dispersion | 0,07 nm/Pixel | 0,07 nm/Pixel | 0,09 nm/Pixel | 0,01 nm/Pixel | 0,5 pm |
| Auflösung | 0,2 nm | 0,2 nm | 0,30 nm | 0,02 nm | 1 pm |

Für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die verschiedenen Laser und Spektrometer in entsprechenden Aufbauten verwendet. Die drei verschiedenen Kompaktspektrometer mit jeweils unterschiedlichem Spektralbereich wurden zur Detektion der Spektrallinien verwendet. Die Andor iStar sowie die Acton PI-MAX wurden für die zeitaufgelösten und bildgebenden Experimente verwendet. Alle Angaben wurden aus den Datenblättern der Hersteller entnommen.